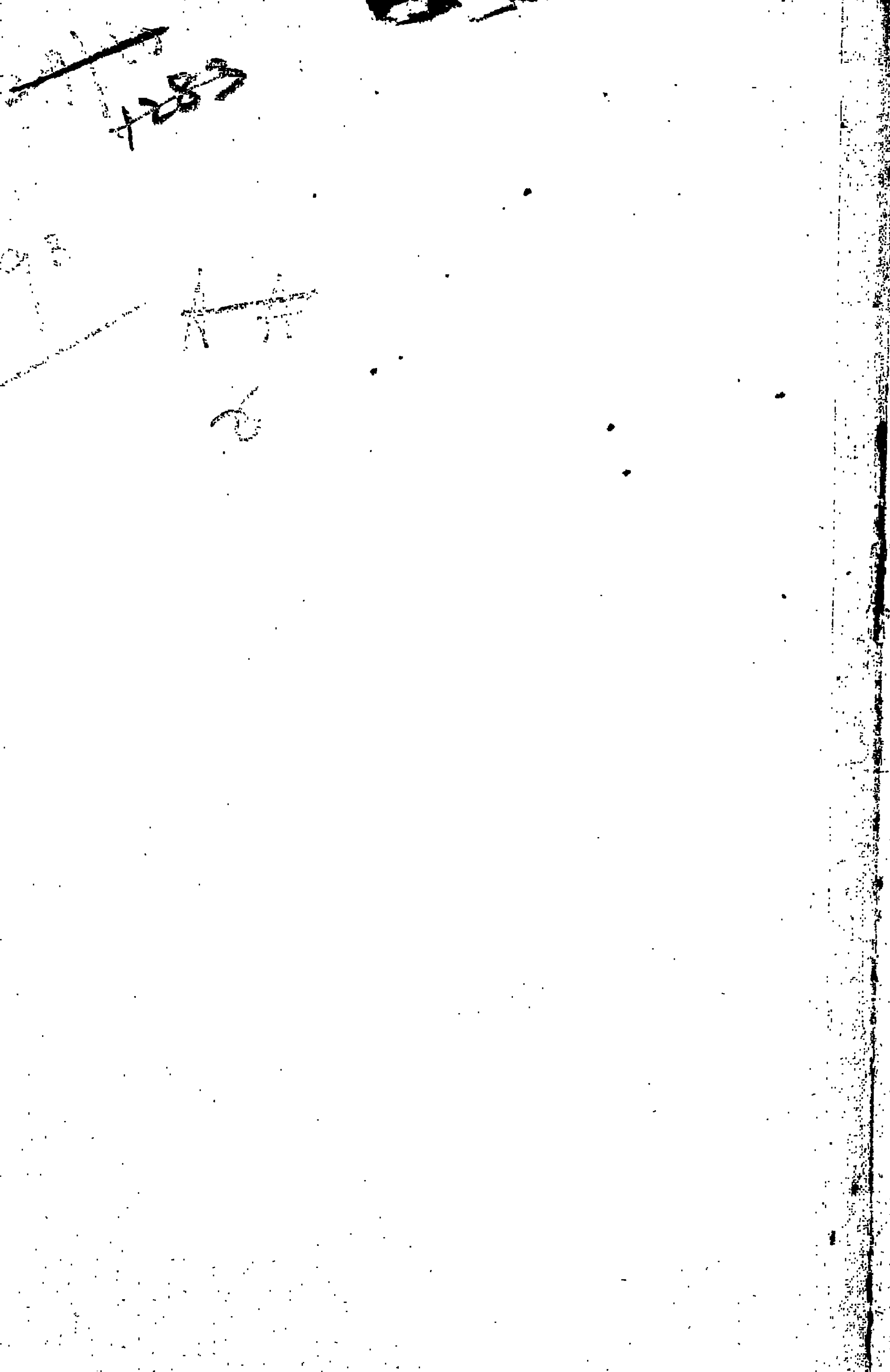
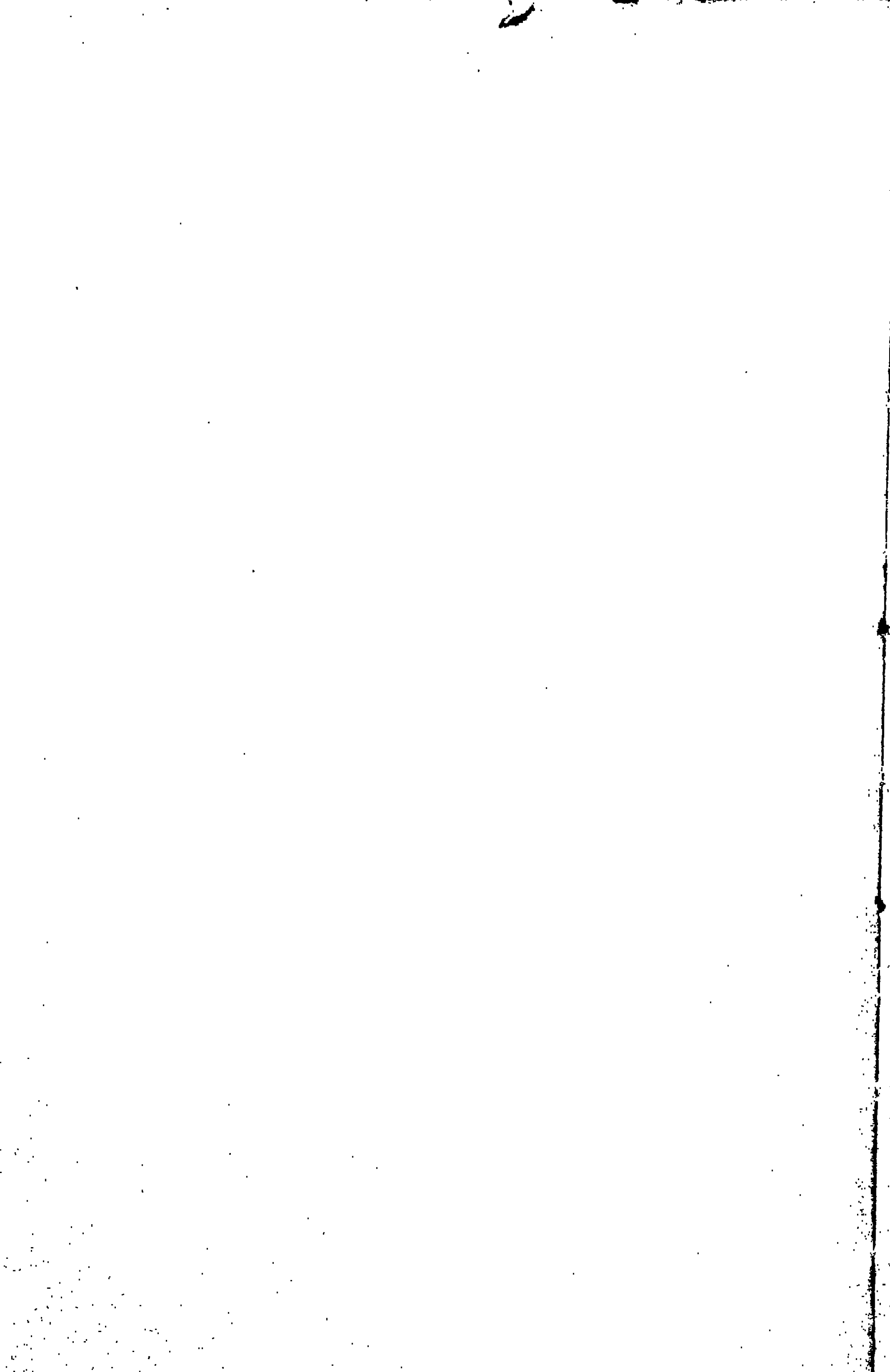




DIE ZELLULOSE.



DIE ZELLULOSE.

IHRE VERARBEITUNG

UND

IHRE CHEMISCHEN EIGENSCHAFTEN

VON

DR. C. PIEST

KÖNIGL. BETRIEBSLEITER UND MILITÄR-CHEMIKER
BEI DER PULVERFABRIK BEI HANAU.

MIT 10 ABBILDUNGEN.



STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1910.

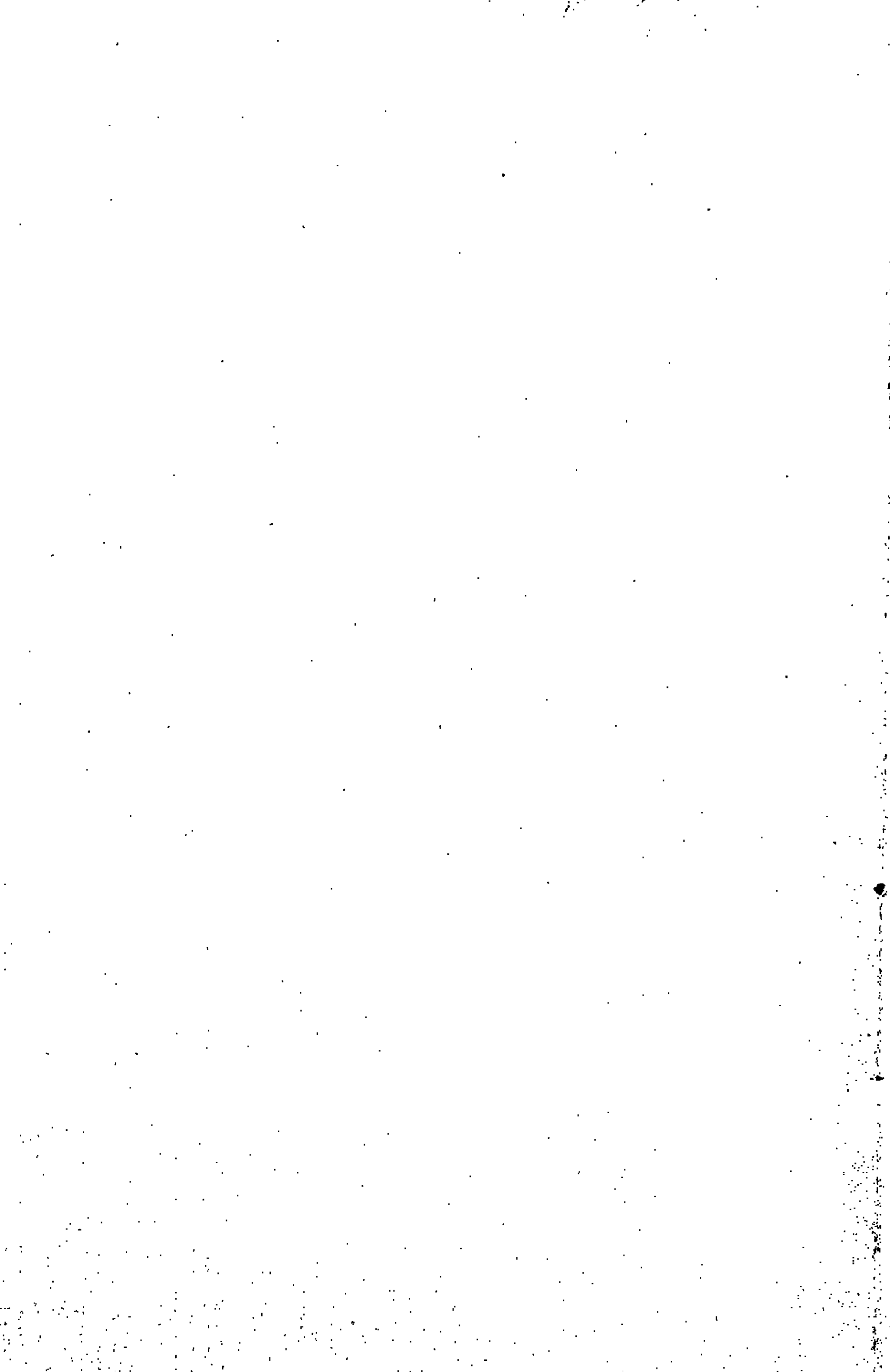
Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Vorwort.

Ueber Zellulose sind bereits mehrere Bücher erschienen. In den letzten Jahren sind jedoch eine ganze Reihe von Abhandlungen veröffentlicht worden, die sowohl über die Verarbeitung als auch namentlich über die chemischen Veränderungen der Zellulose und deren Verbindungen viel Neues bringen. Ich habe das vorliegende Werk vom Standpunkte des Sprengstoffchemikers aus bearbeitet. Es wird jedoch für alle Fachleute, welche sich mit der Zellulose beschäftigen und sich über die Literatur derselben orientieren wollen, von Nutzen sein.

Pulverfabrik bei Hanau, im Mai 1910.

Der Verfasser.



Inhaltsverzeichnis.

Zellulose.

Zellulose.

I. Einleitung.

Die Zellulose ist der Pflanzenzellstoff, welcher als das Material der Zellhaut den konsistenten organischen Bestandteil der Pflanzengewebe und so gewissermaßen das organische Skelett oder Gerüst des Pflanzenorganismus bildet[1]). Zellulose bildet die Wand der Zellen entweder in reinem oder fast reinem Zustande wie in ganz jungen, zarten Organen oder mit verschiedenen unorganischen und organischen Beimengungen, welche zum Teil ihre Substanz gleichmäßig durchdringen und zum Teil in den Verdickungsschichten in größerer Menge vorhanden sind (inkrustierende Substanz, Lignin).

In älteren harten Organen, im Holz, in holz- oder hornartigen Früchten (Dattelkernen, Steinnuß) sind die Verdickungsschichten sehr überwiegend, und in den Steinzellen ist fast kein Lumen (lufterfüllter Hohlraum der Zelle) mehr vorhanden[2]).

Nach den jetzt herrschenden Ansichten scheint sich die Bildung der Kohlehydrate und vornehmlich der Stärke aus der Kohlensäure durch die Tätigkeit des Chlorophylls in den grünen Chlorophyllkörnern unter Mitwirkung des Sonnenlichtes in ziemlich direkter Weise zu vollziehen; man nimmt an, daß das Chlorophyll zunächst unter Abscheidung von Sauerstoff Kohlenoxyd bindet, welches durch Addition von Wasserstoff in Formaldehyd übergeführt wird. Unter dem Einfluß der Zellentätigkeit würden dann mehrere Moleküle Formaldehyd unter gleichzeitigem Austritt von Wasser je nach den Umständen zu Zucker, Inulin, Stärke oder Zellulose kondensiert. Wahrscheinlich entstehen gleichzeitig mit diesen Kohlehydraten auch Pflanzensäuren und Fette als Zwischenprodukte, welche ebenfalls unter Umständen sich in Kohlehydrate verwandeln können (vgl. auch Chem. Ztg. 1909, S. 1141).

Der im wachsenden Zellengewebe vor sich gehende Prozeß scheint darauf zu beruhen, daß sich die Kohlehydrate, Säuren und Fette zunächst in Stärke verwandeln, welche vom Protoplasma gelöst sich aus diesem

---

[1]) Muspratt, Technische Chemie 1888, I, S. 1765.

[2]) [illegible]

Zellulose.

I. Einleitung.

Die Zellulose ist der Pflanzenzellstoff, welcher als das Material der Zellhaut den konsistenten organischen Bestandteil der Pflanzengewebe und so gewissermaßen das organische Skelett oder Gerüst des Pflanzenorganismus bildet [1]). Zellulose bildet die Wand der Zellen entweder in reinem oder fast reinem Zustande wie in ganz jungen, zarten Organen oder mit verschiedenen unorganischen und organischen Beimengungen, welche zum Teil ihre Substanz gleichmäßig durchdringen und zum Teil in den Verdickungsschichten in größerer Menge vorhanden sind (inkrustierende Substanz, Lignin).

In älteren harten Organen, im Holz, in holz- oder hornartigen Früchten (Dattelkernen, Steinnuß) sind die Verdickungsschichten sehr überwiegend, und in den Steinzellen ist fast kein Lumen (lufterfüllter Hohlraum der Zelle) mehr vorhanden [2]).

Nach den jetzt herrschenden Ansichten scheint sich die Bildung der Kohlehydrate und vornehmlich der Stärke aus der Kohlensäure durch die Tätigkeit des Chlorophylls in den grünen Chlorophyllkörnern unter Mitwirkung des Sonnenlichtes in ziemlich direkter Weise zu vollziehen; man nimmt an, daß das Chlorophyll zunächst unter Abscheidung von Sauerstoff Kohlenoxyd bindet, welches durch Addition von Wasserstoff in Formaldehyd übergeführt wird. Unter dem Einfluß der Zellentätigkeit würden dann mehrere Moleküle Formaldehyd unter gleichzeitigem Austritt von Wasser je nach den Umständen zu Zucker, Inulin, Stärke oder Zellulose kondensiert. Wahrscheinlich entstehen gleichzeitig mit diesen Kohlehydraten auch Pflanzensäuren und Fette als Zwischenprodukte, welche ebenfalls unter Umständen sich in Kohlehydrate verwandeln können (vgl. auch Chem. Ztg. 1909, S. 1141).

Der im wachsenden Zellengewebe vor sich gehende Prozeß scheint darauf zu beruhen, daß sich die Kohlehydrate, Säuren und Fette zunächst in Stärke verwandeln, welche vom Protoplasma gelöst sich aus diesem

[1]) Muspratt, Technische Chemie 1888, I, S. 1765.

[2]) Tollens, Kohlenhydrate 1898, I, S. 229.

als Zellenmembran ausscheidet. Durch fortgesetzte Ausscheidung von Zellensubstanz und Einlagerung derselben zwischen die Moleküle der bereits entstandenen Zellhaut wird dann Wachstum und Verdickung derselben hervorgerufen [1]).

Das Chlorophyll, Blattgrün findet sich in allen grünen Pflanzenteilen in den Chlorophyllkörnern, welche außerdem Wachs und andere Substanzen enthalten. Die Zusammensetzung des Chlorophylls ist noch nicht ermittelt [2]). In den chlorophyllhaltigen Pflanzenzellen scheint Formaldehyd enthalten zu sein [3]). Willstädter hat aus dem Chlorophyll gut kristallisierende Magnesiumverbindungen abgeschieden. Er glaubt, daß das Leben der grünen Pflanze an das komplex gebundene Magnesium als Ueberträger der Kohlensäure gebunden ist [4]).

Die Bildung von Stärke bzw. Zellulose aus der Kohlensäure der Luft unter Abgabe von Sauerstoff und Aufnahme von Wasser kann nach folgender Gleichung geschehen:

$$6\,CO_2 + 5\,H_2O = C_6H_{10}O_5 + 12\,O$$ [5]).

Indem sich die Zellulose in Gegenwart von Wasser ausscheidet, verbleibt sie im lebenden Organismus von Wasser durchdrungen in einem gleichsam hydratischen oder kolloidalen, dem der tierischen Membran ähnlichen Zustande, welcher die Durchdringbarkeit für die protoplasmatischen und anderen Flüssigkeiten und so überhaupt die Lebenstätigkeit der Pflanze bedingt.

Die Zusammensetzung der Zellulose ist $C_6H_{10}O_5$. Sie gehört in die Klasse der Kohlehydrate. Zellulose aus verschiedenen Pflanzen dargestellt ist identisch und zeigt nur zuweilen etwas abweichende Eigenschaften infolge der verschiedenen Dichtigkeit oder der Beimengung fremder Substanzen. Wie groß das Molekül der Zellulose ist, ist unbekannt. Die Zusammensetzung der Zellulose ist nach den verschiedenen Autoren folgende:

nach Eder $(C_6H_{10}O_5)_2$,
„ Vieille $(C_6H_{10}O_5)_4$,
„ Mendelejeff $(C_6H_{10}O_5)_8$.

Lunge und Bebie [6]) glauben ebenfalls die Formel $(C_6H_{10}O_5)_4$ annehmen zu müssen.

---

[1]) Muspratt 1888, I, S. 1766.
[2]) Richter, Org. Chem. 1891, S. 1096.
[3]) Ibid. S. 192 u. Ber. 14, S. 2147.
[4]) Willstädter, Zeitschr. f. angew. Chemie 1906, S. 1646.
[5]) Tollens, Kohlenhydrate 1898, I, S. 169.
[6]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1901, S. 507.

II. Darstellung der Zellulose.

a) Reiner Zellulose.

Man zieht zarte Pflanzenteile wie Baumwolle, Flachsfaser, Hollundermark mit schwachen Lösungsmitteln, wie Wasser, Alkohol, verdünnter Säure, verdünntem Alkali und, um beigemengte Kieselsäure zu lösen, verdünnter Flußsäure aus [1]). Oder man behandelt die Pflanzenfaser nacheinander mit verdünnter Salzsäure, Flußsäure, Chlorwasser, verdünnten Alkalien, Alkohol, Aether und Wasser, um ihr die fremden Substanzen zu entziehen. Es bleibt eine reine oder fast reine Zellulose zurück als eine farblose, in feuchtem Zustande etwas durchscheinende Masse [2]). König [3]) betrachtet sie als Gemenge von Zellulose und Lignin.

b) Technisch reiner Zellulose.

Zur Herstellung des Zellstoffs wird das Holz von Koniferen verwendet.

Fremy und Terreil glauben, daß Holz aus drei Substanzen bestehe: Der Holzkutikula, der Zellulosesubstanz und der inkrustierenden Substanz [4]).

Lignin, sowie sämtliche Lignin oder inkrustierende Substanz enthaltende Stoffe, speziell Holz, zeigen einige schöne Reaktionen:

Schwefelsaures Anilin färbt schön gelb.

Phlorogluzin in konzentrierter Salzsäure gelöst, färbt schön rot.

Phenol und Salzsäure färben im Lichte blau, letztere Reaktion wird durch die Gegenwart des Koniferins veranlaßt. Indol und verdünnte Schwefelsäure färben rot und violett; Auswaschen mit Wasser entfernt die Farbe nicht.

Durch die Phlorogluzinreaktion kann man Holzschliff in Papier entdecken. Stark gebleichter Holzstoff, sowie mit schwefligsaurem Kalk hergestellter Holzstoff (Sulfitzellulose) zeigen die Reaktion nicht [5]).

Holzschliff wird durch Zerfasern von Holz mittels Mühlsteinen erhalten. Er dient zur Erzeugung geringerer Papiersorten, weil seine Fasern zu kurz sind. Außerdem hindert der Harzgehalt die volle Wirkung einer selbst kräftigen Bleiche. Papier aus Holzschliff vergilbt leicht.

Die technische Herstellung des Zellstoffs aus Holz erfolgt entweder durch Aetznatron oder schweflige Säure.

---

[1]) Tollens 1898, I, S. 230.
[2]) Muspratt 1888, I, S. 1767.
[3]) König, Nahrungs- und Genußmittel, 2. Teil, 1880, S. 270.
[4]) Fremy u. Terreil, Bull. soc. chim. (2) 9, S. 436.
[5]) Tollens 1898, I, S. 246.

1. Alkalizellstoff.

Die von Rinde, Aesten u. dgl. befreiten Baumstämme der Koniferen (Nadelhölzer) werden zerkleinert in schmiedeeisernen Kesseln mit Aetznatronlauge von 1,085 spezifischem Gewicht bei 6—10 Atmosphären Druck 2—3 Stunden lang gekocht, dann wird der Inhalt der Behälter entleert, aus welchen die braune Lauge unten abfließt. Hierauf wird die Holzmasse mit heißem Wasser ausgelaugt und endlich in der Waschmaschine rein gewaschen. Das beim Kochen des Holzes sich entwickelnde Terpentinöl wird zuweilen in geeigneten Kühlapparaten gewonnen; die Gewinnung des Vanillins, dessen Vorhandensein sich in dem ausgewaschenen Zellstoff noch durch den Geruch zu erkennen gibt, ist dagegen noch nicht gelungen. Der so erhaltene Holzstoff ist von hellgrauer Farbe und so vollständig zerfasert, daß eine weitere Behandlung im Holländer nicht nötig ist [1]). Das Bleichen geschieht im Bleichholländer.

Beim Kochen von Kiefernholz scheidet sich aus dem Kondenswasser Terpentinöl ab, welches neben anderen Stoffen erhebliche Mengen von Methylsulfid enthält (Chem. Ztg. 1908, Repert. S. 513).

Ferner wird auch Natriumsulfat für die Zellstoffabrikation verwendet. Der Vorteil besteht in seiner Billigkeit und der Erzielung hoher Ausbeute. Der Nachteil ist der dabei entstehende schlechte Geruch, welcher von Merkaptanen herstammt. Diese entstehen aus dem Lignin des Holzes, welches eine Protokatechusäure mit Methylkomplex ist. Dieser reagiert mit dem aus Natriumsulfat gebildeten NaS . H nach der Formel

$$R . OCH + NaSH = R . ONa + CH_3 . SH.$$

Während dieses Merkaptan von Lauge gebunden wird, ist das außerdem entstehende Methylmerkaptan flüchtig, was bei der Beseitigung der Gerüche berücksichtigt werden muß. Die geschieht so, daß man die Schwarzlauge zwischen 200 und 300° im rotierenden Ofen destilliert und die entstehenden Gase in die Feuerung leitet. Zur Bestimmung der Merkaptane leitet man sie durch wässeriges Quecksilbercyanid, wobei sich das unlösliche $Hg(SCH_3)_2$ neben Quecksilbersulfid bildet (Klason, Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 2540). Zur Kontrolle der Sodaöfen schlägt Klason die Benutzung eines mit Bleiessig getränkten Papierstreifens vor. Merkaptan färbt gelb, Schwefelwasserstoff schwarz, beide zusammen erzeugen Braun. Die Kochgase kann man auch in Frischlauge leiten und die nicht absorbierten verbrennen. In Deutschland arbeitet man mit einer Konzentration der Schwarzlauge von 40° Bé.

Die Natriumsalze in den Zellstofflaugen, die sich mit Kalk nur unvollständig umsetzen, erfahren mit Strontiumhydrat eine fast vollständige

---

[1]) Dr. Ferd. Fischer, Chemische Technologie 1898, S. 1063.

Umsetzung. Nicht nur das Karbonat, sondern auch das Silikat und vor allem das Sulfat werden durch $Sr(OH)_2$ vollkommen in NaOH umgesetzt (Willi Schacht, Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 2540). Schacht schlägt vor, die durch Kalk vorgenommene Kaustizierung mit Strontiumhydroxyd zu vollenden. Die so entstehenden Mehrkosten werden reichlich durch Ausbeute an NaOH ausgeglichen.

Schwalbe (D.R.P. 204460 vom 11. Juni 1907, Chem. Ztg. 1908, Repert. S. 651) läßt über möglichst zerkleinertes Holz Stickoxyd enthaltende Gase streichen, solange sie vom Holz aufgenommen werden. Nach etwa 3stündigem Lagern wird darauf das Holz in etwa 2%ige Natronlauge eingetragen. Unter lebhaftem Schäumen saugt sich das Holz voll Flüssigkeit und zerfällt bei anhaltendem Kochen rasch zu einem Faserbrei. Die Ablauge kann mit Kalkmilch gefällt, der oxalsaure Kalk abfiltriert werden. Die Lauge kann bis zur völligen Erschöpfung zum Aufschließen weiteren Holzes verwendet und schließlich regeneriert werden.

Beim Kochen von Holz mit verdünnter Kali- oder Natronlauge werden bereits bei gewöhnlichem Druck Ammoniak, Methylalkohol, Azeton und Azetaldehyd erhalten (Chem. Ztg. 1909, Repert. S. 597).

Nach W. J. Hough, Toledo, Ohio (Amer. Pat. 945394 vom April 1910, Chem. Ztg. 1910, Repert. S. 75) können gebrauchte Zellstofflaugen weiter verarbeitet werden. Die nach Behandlung des Holzes mit heißer Alkalilösung von dem Zellstoff abfiltrierte Lösung enthält harzsaures Alkali und Ligninsubstanzen. Ersteres scheidet sich beim Stehenlassen der Lösung ab und wird entweder als solches zur Herstellung von Seife oder durch Destillation zur Gewinnung von Oelen verwendet oder durch Behandlung mit Säuren auf Harz verarbeitet. Die Ligninsubstanzen werden nach Eindampfen der Flüssigkeit destilliert und auf Gas, Oel und Alkali verarbeitet. Das Gas wird für Heizzwecke, das Oel zur Konservierung von Holz verwendet.

2. Sulfitzellstoff.

Die Verwendung von schwefliger Säure wurde besonders von Mitscherlich eingeführt. Man behandelt das zerkleinerte Holz unter Druck mit einer sauren Lösung von Kalziumsulfit, welche dadurch erhalten wird, daß in einem Turme über Stücke von kohlensaurem Kalk von oben Wasser und von unten schweflige Säure eingeleitet wird (Turm zur Herstellung von Bisulfitlauge, Zeitschr. f. Chem. Apparatenkunde 1908, S. 510). Das von der Rinde befreite zerkleinerte Holz wird zunächst in dem innen verbleiten Kochkessel gedämpft, dann wird die saure Kalziumsulfitlösung eingeführt. Nun wird auf 108° und dann allmählich auf 118° C. erwärmt. Zu weit gehende Kochung beeinträchtigt außerordentlich Menge und Güte des Produktes. Den Kochprozeß muß man sich als eine Art

Hydrolyse vorstellen, je weiter diese getrieben wird, um so mehr wird neben dem Lignin die eigentliche Zellulose in Mitleidenschaft gezogen. Beim Natronzellstoffprozeß darf man wohl annehmen, daß nach Lösung der ätherartigen Bindung von Zellulose und Lignin das Lignin durch Alkali in Ligninsäure verwandelt wird. Beim Sulfitzellstoffprozeß bilden sich Sulfosäuren. In der Ablauge hat Tollens eine Ligninsulfosäure nachweisen können, aus der durch Alkalien die Sulfosäure abgespalten werden kann, wobei eine Ligninsäure, und zwar anscheinend identisch mit der im Natronprozeß erhältlichen, gewonnen wird (Schwalbe, Zeitschrift f. ang. Chemie 1908, S. 2403). Wird beim Sulfitzellstoffprozeß eine abgelassene Flüssigkeitsprobe mit Ammoniak versetzt, so fällt der noch vorhandene schwefligsaure Kalk als Niederschlag zu Boden, die Salze, welche sich im regelrechten Verlaufe des Prozesses bilden, werden aber nicht niedergeschlagen. Aus dem Niederschlage kann das Verhältnis der wirksamen Lösung leicht bestimmt werden. Ist der Niederschlag nur etwa $^1/_{16}$ des Volumens der Probelösung, so ist der Zeitpunkt zum Abkochen der schwefligen Säure gekommen. Hierdurch sinkt die Temperatur und auch der Druck läßt gleichzeitig nach. Ist der Niederschlag im Probeglase nur $^1/_{32}$ der Probe, so ist der Prozeß vollständig beendet und die Lösung muß schnell abgelassen werden. Eine höhere Temperatur würde zwar den Prozeß beschleunigen, aber auch höheren Druck bedingen und der auf diese Weise gewonnene Zellstoff würde nicht allein an Qualität, sondern auch an Zähigkeit und Menge zurückstehen.

Um die in den Ablaugen enthaltenen organischen Bestandteile schwer- oder unlöslich zu machen, wird das durch Behandlung der Ablauge mit Säuren oder mit Säuren und Aldehyden (D.R.P. 197195) erhaltene Produkt entwässert und einer Erhitzung ausgesetzt (Ernst Trainer, Langen, D.R.P. 202132, Kl. 39 b, vom 9. Mai 1907, Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 2334). Die gelösten Stoffe der Ablaugen sind unschädlich. Dagegen sind die Fasern wegen der sich darauf ansiedelnden kleinen Organismen Fäulnisherde und darum ist ihr stoßweißes Ablassen zu empfehlen. Die Kocherlauge, die weniger als 1 g schweflige Säure im Liter enthalten soll, muß wenigstens eine 50fache Verdünnung erfahren (Vogel, Zeitschrift f. ang. Chemie 1908, S. 2541 u. 1909 S. 49).

Der in seinen Festigkeitseigenschaften dem Weißschliff überlegene Braunschliff kann wegen seiner Farbe nicht allgemein verwendet werden. Schwalbe (D.R.P. 203230, Kl. 55b, Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 2556) entlüftet das Holz im Vakuum, dämpft mit luftfreiem Dampf, tränkt das Holz mit schwachen Lösungen von Natriumsulfit oder Schwefelnatrium, dämpft und kocht mit Wasser aus.

3. Bleichen des Zellstoffs [1]).

Das Bleichen geschieht mit Chlorgas oder Chlorkalk. Das Reduktionsvermögen (siehe S. 119) eines unter Säurezusatz (siehe S. 12) gebleichten Stoffes ist wesentlich höher als das eines alkalisch gebleichten Stoffes, so daß anscheinend die Beschleunigung des Bleichvorganges durch Säurezusatz auf Kosten der Stoffqualität erreicht wird (Schwalbe, Zeitschrift f. ang. Chemie 1908, S. 1842).

Das Bleichen des im alkalischen oder sauren Kochprozeß erhaltenen Zellstoffes ist nicht nur zur Beseitigung der Färbung, sondern auch zur Vollendung der Aufschließungsarbeit erforderlich. (Schwalbe, Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 2403). Um das von der Bleiche im Zellstoff zurückgebliebene Chlor zu beseitigen, setzt man beim darauf folgenden Waschen etwas Soda, oder besser Antichlor zu, da namentlich der letzte Rest von Chlor durch bloßes Waschen kaum beseitigt werden kann. Als Antichlor hat man hauptsächlich Natriumsulfit, Zinnchlorür, Natriumthiosulfat verwendet. Ueber die Art, wie das Natriumthiosulfat auf Chlor wirkt, sind verschiedene Ansichten ausgesprochen worden, welche sich durch folgende Gleichungen ausdrücken lassen:

1. $Na_2S_2O_3 + 8\,Cl + 5\,H_2O = Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 8\,HCl.$
2. $Na_2S_2O_3 + 2\,Cl + H_2O = Na_2SO_4 + 2\,HCl + S.$
3. $2\,Na_2S_2O_3 + 2\,Cl = Na_2S_4O_6 + 2\,NaCl.$

Ein Molekül Natriumsulfit ($Na_2SO_3 . 7\,H_2O$) entfernt 1 Molekül Chlor (Cl_2), indem Salzsäure und Natriumsulfat sich bilden. Man wendet das Sulfit gemengt mit Natriumkarbonat an, damit auch die entstandene Salzsäure neutralisiert werde. Durch Auswaschen entfernt man darauf das Natriumsulfat und das Chlornatrium. Das billigere Kalziumsulfit läßt sich ebenfalls als Antichlor anwenden.

Ein Molekül Zinnsalz ($SnCl_2 . 2\,H_2O$) nimmt ebenfalls ein Molekül Chlor auf, wodurch Zinnchlorid ($SnCl_4$) entsteht. Man wendet das Zinnsalz in saurer Lösung an. Nach vollendeter Einwirkung setzt man so viel Natriumkarbonat zu, als erforderlich ist, um die Salzsäure zu sättigen. Die sich dabei ausscheidende Zinnsäure bleibt in der Masse.

Es kommt auch elektrische Bleiche in Anwendung. Die Vorzüge der Elektrolytchlorbleichlaugen sind die Freihaltung der Faser von Kalkpartikeln, die rasche Durchdringung der Faser, die dadurch bedingte kürzere Bleichdauer, geringere Säuremenge, Fortfall der lästigen Chlorkalkauflösungsanlage (W. Ebert, Zeitschr. f. ang. Chem. 1908, S. 1188). Zur Bestimmung des Chlors in der Bleichlauge empfiehlt W. Ebert die Titration mit Jodkalium, Säure und Natriumthiosulfat. Wenn die

[1]) Dr. Ferd. Fischer, Chemische Technologie 1893, S. 1070.

Natriumthiosulfatlösung 70,06 g im Liter enthält, entsprechen bei der Verwendung von 10 ccm Bleichlauge an der Bürette direkt die Kubikzentimeterzahlen den Grammen an aktivem Chlor. Das gleiche Verfahren empfiehlt sich für die Gehaltsbestimmung des Chlorkalks. Werden 50 g Chlorkalk auf 500 ccm gestellt und 10 ccm zur Titration verwendet, so geben bei Anwendung der eben erwähnten Natriumthiosulfatlösung die Kubikzentimeterzahlen die Anzahl von Gewichtsprozenten aktiven Chlors im Chlorkalk.

Nach Croß und Bevan ist der Bleichprozeß mit Chlorkalk bei Zellulosematerialien ein Oxydationsprozeß (J. Soc. Chem. Ind. 1890, S. 450 bis 453). Auch bei Anwendung von viel überschüssigem Bleichmittel findet eine Chlorierung von Zellulose nicht statt. (Chlorierung der Nichtzellulosebestandteile kann unter Umständen stattfinden.) Die schwache Gelbfärbung des Zellstoffes ist auf die Bildung von Oxyzellulose zurückzuführen (Schwalbe, Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 302). Die alkalische Heißbleiche ist für den Stoff völlig unschädlich. Eine Ueberbleiche, ein Angegriffenwerden des Stoffes, ist an der Erhöhung des Reduktionsvermögens infolge der Bildung von Oxyzellulose zu erkennen (Schwalbe, Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 1356; siehe auch S. 103, 120).

Nach dem Waschen kommt der Stoff in den Ganzstoffholländer. Nach dieser erneuten Bearbeitung müssen alle Fasern gleichmäßig zerkleinert sein.

Ungeachtet der sorgfältigsten Bleiche ist der so erhaltene Ganzstoff nie vollkommen weiß, sondern besitzt stets noch einen schwachen gelblichen Schein.

Der Zellstoff wird zur Herstellung von Papier verwendet.

III. Baumwolle[1].

Die den Namen Baumwolle führende Faser ist die Samenwolle, mit welcher die einzelnen Samenkerne der Baumwollpflanze bei der vollständigen Ausbildung und Reife bedeckt sind. Die Baumwollpflanze, Gossypium, welche in zahlreichen Spezies bald krautartig, bald strauchartig, bald baumartig vorkommt und eine Höhe von 3—7 m erreicht, gedeiht am besten in den heißen Zonen auf feuchtem und dem Seewinde zugänglichem Boden.

Die wichtigsten Baumwollsorten sind folgende:

1. Gossypium herbaceum oder indicum. Die Samenwolle ist ziemlich kurz, meistens gelblich gefärbt. Es existieren zahlreiche Abarten.

[1] Muspratt 1888, I, S. 1770.

2. Gossypium arboreum. Die Pflanze erreicht eine Höhe von 6 m und trägt eine rote, oft auch gelbliche Blüte. Sie findet sich in Arabien, Indien, China, Aegypten, Spanien und Italien. Die Samenwolle ist etwas gelblich gefärbt.

3. Gossypium barbadense. Die Pflanze wird 2—4 m hoch und trägt eine gelbe Blüte. Von dieser Spezies stammt die schönste Baumwollsorte, Sea-Island ab, welche man in die meisten baumwollliefernden Länder einzuführen getrachtet hat. Die in den Niltälern wachsende Makowolle hat für den europäischen Handel sowohl wegen der Menge als auch Güte große Wichtigkeit erlangt.

4. Gossypium peruvianum. Die Pflanze wird 3—5 m hoch, trägt großblätterige gelbe Blüten und wächst hauptsächlich in Südamerika.

Im Handel unterscheidet man nordamerikanische, südamerikanische, westindische, ostindische, levantische, afrikanische und europäische Baumwolle.

Anfangs sind die Kapseln der Baumwollfrucht grün, sie werden aber mit der Reife braun. In dieser Zeit ist die Wolle ausgewachsen und so dicht eingezwängt, daß sie die Kapseln sprengt. In diesem Zustande muß die Ernte sofort erfolgen, weil jedes längere Verweilen der Baumwolle in Wind und Wetter die Güte derselben beeinträchtigt. Sehr wichtig für die Qualität der Baumwolle ist auch das gleichmäßige Reifen der Blüten und Fruchtkapseln. Die Fasern, welche in unreifem Zustande geerntet sind, sterben ab und liefern eine Wollmasse, welche der Wolle von gestorbenen Schafen ähnlich ist (tote Baumwolle).

Die Unterscheidungsmerkmale der toten Baumwolle (unreifen Faser) von der reifen Baumwolle sind folgende (Dr. R. Haller-Traun, Chem. Ztg. 1908, S. 838):

1. Die tote Baumwollfaser löst sich schwerer in Kupferoxydammoniak, als die reife.

2. Jodjodkaliumlösung färbt die reifen Fasern sofort dunkelbraun, die unreifen erscheinen nur hellgelb gefärbt.

3. In polarisiertem Licht bei gekreuzten Nicols erscheint die unreife Faser im dunklen Gesichtsfelde nicht leuchtend, also nicht doppeltbrechend, im Gegensatz zur reifen Faser, die unter denselben Umständen hellleuchtend erscheint.

Dies verschiedene Verhalten reifer und unreifer Fasern weist darauf hin, daß nicht nur in der chemischen Zusammensetzung der Faser, sondern auch in der Struktur bedeutende Abweichungen vorhanden sind.

Die Baumwollfaser besteht aus einer sehr langgezogenen, an beiden Enden in konische Spitzen verlaufenden Zelle. Diese regelmäßige Form ist nur bei der reifen, noch nicht trockenen Baumwolle sichtbar. Beim Trocknen schrumpft sie zusammen, plattet sich ab, dreht sich und er-

scheint als ein unregelmäßig zusammengewundenes Band mit wulstigen Rändern. An jeder Zelle unterscheidet man die Wand und das Lumen oder den lufterfüllten Hohlraum der Zelle. Die Zellwand ist von einem zarten Häutchen, der Kutikula, überzogen, welche jedoch nur die äußerste Schicht der Zellwand bildet und bei verschiedenen Sorten mehr oder weniger deutlich dem Mikroskop sichtbar ist. Nach R. Haller (Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 267) ist die durch Kupferoxydammoniak deutlich sichtbar gemachte Trennung der 3 Teile (kutikularisierte Schicht, Zellkörper und Lumen) besonders geeignet, wertvolle Aufschlüsse über die Wirkung der Bleiche, der Merzerisation und über die Aufnahme der Farbstoffe zu geben.

Die Wand der Baumwollzelle ist verhältnismäßig sehr stark, etwa 1/3 bis 2/3 vom Durchmesser der Zelle. Nur selten ist das Lumen der Zelle so eng, daß es nur als dunkle Linie erscheint. Die unreife oder tote Baumwolle nimmt beim Färben die Farbstoffe gar nicht oder nur in geringem Maße auf, so daß einzelne Fasern durch ihre helle Farbe von dem gefärbten Grunde abstechen.

Die rohe Baumwolle enthält:

0,12 %	Asche,
7,00 „	Wasser,
91,35 „	Zellulose,
0,40 „	Fett,
0,50 „	stickstoffhaltige Substanzen,
0,75 „	Kutikularsubstanz, aus dem Verlust bestimmt.

IV. Reinigen und Bleichen der Baumwolle.

Zur Herstellung von Nitrozellulose werden Linters und Spinnereiabfälle benutzt. Diese enthalten Staub, Schmutz und Schweiß von den Händen der Arbeiter, geringe Mengen der zum Schmieren und Putzen der Maschinen verwendeten Fettstoffe und Mineralöle, endlich auch Eisen- und Metallstaub von den arbeitenden Maschinenteilen, welche zu den natürlichen Verunreinigungen der Baumwolle hinzukommen und beim Nitrierprozeß nach drei Richtungen störend schädlich sind:

1. Die fettigen und wachsartigen Bestandteile erschweren das Netzen und Eindringen der Säure in die Faser und verzögern hierdurch auch den Verlauf des Prozesses, ja bei örtlicher Anhäufung dieser Stoffe kann sogar eine ungleichmäßige Nitrierung der Masse eintreten.

2. Die oxydablen Stoffe geben Veranlassung zum Auftreten von Nebenreaktionen, wodurch nicht nur Säure verbraucht und dieselbe unnötigerweise geschwächt wird, sondern es kann auch schädliche Er-

wärmung erfolgen und es können Nitroprodukte entstehen, welche für die Beständigkeit und Haltbarkeit der erhaltenen Nitrozellulose nachteilig sind.

3. Die vorhandenen Metalle können sowohl beim Nitrieren als auch im fertigen Produkt als Kontaktsubstanzen wirken und Zersetzungsprozesse einleiten, welche unbedingt vermieden werden müssen.

Man ist daher gezwungen, die für Nitrierzwecke bestimmte Baumwolle zu reinigen. Man muß sich hierbei an jene Arbeitsweise halten, welche man in der Baumwollindustrie zum Bleichen von losem Material, Abfällen und Abfallgarnen benutzt (Dr. F. Erban, Die Reinigung der zum Nitrieren bestimmten Baumwolle. Zeitschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen 1906, S. 483).

Für den Bleichprozeß sind namentlich die als Fett, als stickstoffhaltige resp. wasserlösliche Substanzen und einige, allerdings nur in sehr geringer Menge vorkommende Farbstoffe von Wichtigkeit.

Die Baumwolle verliert beim Kochen mit verdünnter Natronlauge etwa 5% an Gewicht. Aus dem Lösungsmittel werden durch Zusatz von Säure 0,3—0,5% abgeschieden. Der Niederschlag enthält, außer wachsartigen Körpern und einer bei 53° schmelzenden Fettsäure, harzartige, braune Farbstoffe und Pektinsäure. Die Farbstoffe, welche in dem eigentlichen Samenhaar der Gossypiumarten in sehr geringer Menge, in größerer Menge in der sog. Nankingwolle und der die Samenkerne überdeckenden Grundwolle sich vorfinden, sind bei den verschiedenen Baumwollarten verschieden. Der gelbe Farbstoff der Nankingwolle tritt durch Behandeln der Baumwolle mit Säuren und Alkalien noch stärker hervor, während die Grundwolle von Gossypium arboreum und Gossypium barbadense durch Säuren rosenrot und durch Alkalien grün gefärbt wird.

Das Bleichen[1]) wird fast immer durch chemische Mittel bewirkt; wie diese aber wirken, ist bis jetzt noch nahezu unbekannt. Es ist eine große Anzahl verschiedener Körper entdeckt, welche den Zweck erfüllen, zu welchem sie verwendet werden, aber man weiß noch sehr wenig von den Veränderungen, welche dadurch in den Substanzen hervorgerufen werden, weil man die Substanzen selbst, welche bei dem Bleichprozeß verändert werden, noch zu wenig kennt. Wir haben Bleichmittel, welche oxydierend wirken, wie z. B. das Chlor, das chromsaure Kalium, das übermangansaure Kalium usw., aber auch solche, welche ganz entgegengesetzte Wirkungen äußern, wie z. B. die schweflige Säure und die hydroschweflige Säure. Von einigen Ausnahmen abgesehen, werden die ersteren allgemein zum Bleichen der vegetabilischen Fasern, die letzteren zum Bleichen der animalischen Fasern verwendet.

---

[1]) Muspratt 1888, I, S. 1779.

Zum Entfetten [1]) der Baumwolle dienten früher nur die kaustischen Alkalien; jetzt wird auch Kalk angewendet. Für feinere Zeuge genügen 3%, für gröbere 5—7% vom Warengewicht. Die Baumwolle muß vollständig in das Kalkwasser eingetaucht werden, da der Kalk sonst Kohlensäure absorbiert und die Faser brüchig wird. Dieses tritt ebenfalls ein, wenn das Kalkwasser nicht gleich nach dem Kochen durch Waschen entfernt wird. Durch die Behandlung mit Kalk bzw. Alkali werden die harz- und fettartigen Stoffe, welche die Faser einhüllen und sie für die Bleichflüssigkeit unzugänglich machen, verseift und es entstehen Kalk- bzw. Alkaliverbindungen von Harz- und Fettsäuren. Durch die nun folgende Behandlung mit Salzsäure oder Schwefelsäure werden die Harz- und Fettsäuren abgeschieden, welche durch Waschen mit Lösungen von Aetznatron oder Soda als in Wasser lösliche Natronverbindungen vollständig von der Faser entfernt werden können.

Nach dem Entfetten der Baumwolle, deren sorgfältige Ausführung eine Hauptbedingung für ein gutes Bleichresultat ist, bleiben nur noch die Farbstoffe übrig. An die Stelle der Rasenbleiche, durch welche früher die Zerstörung der Farbstoffe bewirkt wurde, sind chemische Bleichmitttel, unter denen Chlorkalk das wichtigste ist, getreten.

Die mit Chlorkalklösung imprägnierte Baumwolle wird mit verdünnter Säure behandelt.

Durch die Einwirkung der Säure wird aus dem Chlorkalk unterchlorige Säure frei,

$$Ca{OCl \atop OCl} + CaCl_2 + 2\,HCl = 2\,CaCl_2 + 2\,HOCl,$$

welche entweder unter Bildung von Chlorwasserstoff Sauerstoff abgibt

$$2\,HOCl = 2\,HCl + 2\,.\,O$$

oder mit Chlorwasserstoffsäure Chlor bildet,

$$2\,HOCl + 2\,HCl = 2\,H_2O + 4\,Cl,$$

das im status nascendi sich mit dem Wasserstoff des Wassers zu Chlorwasserstoff vereinigt und also erst sekundär die Entstehung von Sauerstoff hervorruft.

$$2\,H_2O + 4\,Cl = 4\,HCl + 2\,.\,O.$$

Durch den im status nascendi auftretenden Sauerstoff erfolgt eine schnelle Oxydation der Farbstoffe.

Durch kurzes Einleiten von Kohlensäure oder durch Zusatz einer geringen Menge Essigsäure wird die Wirkung der Chlorkalklösung sehr verstärkt.

Man kann dadurch die nachfolgende Behandlung mit Säuren umgehen. Bei Zusatz von Beschleunigungsmitteln (Schwefelsäure) wird

[1]) Muspratt 1888, I, S. 1791.

bessere Farbe erzielt, dagegen steigt der Chlorverbrauch. Einige Beschleunigungsmittel, die rasches Bleichen von Baumwollstoff begünstigen. verzögern das Bleichen von Zellstoff. Auch verschiedene Baumwollsorten werden verschieden beeinflußt (Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 2479). Sehr viel hängt von der Frische der Chlorkalklösung ab.

Bei der Ausführung des Bleichprozesses darf nie vergessen werden, daß sowohl die Farbstoffe, als auch die Fasern oxydierbare Stoffe sind, und daß beide angegriffen werden, sobald die Oxydationsmittel in großer Menge vorhanden sind. Sobald man die Bleichflüssigkeit in hinreichend verdünntem Zustande anwendet, so werden nur die Farbstoffe zerstört, da dieselben nicht so stabile Verbindungen wie die Zellulose sind.

Da durch die Behandlung mit Chlor nur ein Teil der Farbstoffe völlig beseitigt worden ist, während ein anderer nur in seiner Zusammensetzung verändert ist und noch, zwar farblos, an der Faser haftet, so wird die Baumwolle mit einer dünnen Lösung von Aetznatron oder Soda behandelt. Man läßt die Baumwolle noch einmal durch ein Säurebad gehen, wäscht sie sorgfältig mit heißem Wasser aus und trocknet sie.

Die zur Herstellung von Schießbaumwolle benutzte Baumwolle hat verschiedenen Ursprung und wird von den Baumwolllieferanten auf verschiedenartige Weise gereinigt.

Harzseife soll sich als Lösungsmittel für das Baumwollwachs eignen (Chem. Ztg. 1908, Repert. S. 619). Man kocht 4 Stunden mit 10 g Aetznatron und 5 g Harzseife (Kolophonium) in 1 l Wasser, spült kochendheiß mit 2 g Soda oder 1 g Aetznatron in 1 l Wasser, chlort (4 Stunden mit Natriumhypochlorit 1—1,5 %), spült, säuert, spült, behandelt mit Bisulfit und spült wieder.

Auch für Baumwolle hat J. G. Beltzer (Zeitschr. f. ang. Chemie 1909, S. 8) elektrolytische Bleiche empfohlen. Die bei diesem Verfahren entstandenen Alkalihypochlorite sind neutral und enthalten das Chlor in frisch hergestelltem Zustande in naszierender Form. Es zeigt daher große Aktivität beim Bleichen der Materialien, ohne daß es nötig ist, erst anzusäuern oder die Flüssigkeit zu erwärmen. (1 kg Chlor kostet unter den ungünstigsten Verhältnissen 0,35—0,40 Fr.)

Die Baumwolle besteht aus einer ganzen Reihe grundverschiedener Arten von Abfällen, deren jede wieder eine Unmenge von Varianten aufweist. Die in den größten Quantitäten zur Verwendung kommenden Abfälle sind die sog. amerikanischen Linters, welche auf den Plantagen als letzte Reste von den aus der Rohbaumwolle ausgeschiedenen Körnern gewonnen werden, bevor letztere zur Oelmühle gelangen. Diese Körner werden in der Regel längere Zeit in großen Massen vor der Gewinnung der Linters gelagert und gehen dabei häufig in Gärung über, wodurch die Baumwollfaser mehr oder weniger angegriffen wird. Diese Tatsache

in Verbindung mit der großen Verschiedenheit der amerikanischen Baumwollen und der verschiedenen Bearbeitung der Körner in den Lintersmühlen hat naturgemäß zur Folge, daß die sog. Linters in Qualität untereinander sehr verschieden sind, und zwar in bezug auf Farbe, Reinheit, Faserlänge und Charakter. Die Preise für verschiedene Qualitäten von Linters differieren deshalb auch um 100 % und mehr.

Außer diesen Linters kommen bei der Herstellung von Nitrierbaumwolle, meistens in Mischungen mit diesen, zur Verwendung die verschiedensten Sorten von Abfällen aus amerikanischen, indischen, chinesischen und europäischen Spinnereien, sowie in einigen Fabriken auch alte Watten und gerissene Lumpen. Die weitaus größte Menge der zurzeit in Deutschland zur Verwendung gelangenden Nitrierbaumwolle besteht aus einer Mischung von Linters mit Spinnereiabfällen.

Bei stark verunreinigten Baumwollabfällen ist eine Auflockerung und Reinigung erforderlich. Die Baumwolle wird in einer Reißmaschine aufgelockert und passiert dann eine Reinigungsmaschine, in welcher die Baumwolle von Samenkapseln, Holzteilchen, Sand u. dgl. befreit wird. Dann werden die Abfälle mit einer Aetznatronlösung unter 3 Atmosphären Druck gekocht, ausgewaschen, mit einer Lösung von Chlorkalk oder Hypochlorit gebleicht und nach Behandlung mit geeigneten Säuren gewaschen und getrocknet.

Bei der Verschiedenheit des Rohstoffs ist eine gleichmäßige Behandlung der Baumwolle nicht angängig, vielmehr erfordern die verschiedenen Qualitäten auch eine verschiedene Behandlung. Beim Kochen absorbieren die in der Baumwolle enthaltenen Fette und Verunreinigungen einen großen Teil des in der Lauge enthaltenen Alkalis. Letzteres wirkt in erster Linie auf die Verunreinigungen und erst in zweiter Linie auf die Baumwollfaser ein. Es ist deshalb von der größten Wichtigkeit, die von den Fetten absorbierte Menge Alkali bei verschieden unreiner Baumwolle zu bestimmen, damit der Ueberschuß immer derselbe bleibt und die Baumwollfaser nicht zu stark angegriffen wird. Dasselbe gilt für die Behandlung beim Bleichen der gekochten Abfälle. Es ist notwendig, die richtige Wahl in der Konzentration der Laugen und in der Dauer der Einwirkung zu treffen.

Die Firma O. Glum & Co., Düren (Chem. Ztg. 1910, Repert. S. 47) behandelt Baumwolle 3 Stunden lang mit Glyzerin bei 120°. Dabei wird die ursprüngliche Struktur fast ganz erhalten. Oder die trockene Baumwolle wird in einem reichlich Oel fassenden Bade länger als 4 Stunden bei 140° behandelt. Es tritt dabei ein Zerfall der Faser ein, der sich besonders nach dem Entfetten der Zellulose und dem Trocknen bemerkbar macht. Derartige Baumwolle soll sich besser in der Schießwoll- und Kunstseidefabrikation verarbeiten lassen.

Im allgemeinen ist im Handel vorkommende Nitrierbaumwolle mit heißer verdünnter Natronlauge entfettet, mit Chlorkalk gebleicht und erst mit verdünnten Säuren, dann mit Wasser gewaschen. Nach dem Entfetten und Bleichen muß auch mit Wasser gewaschen werden. Einige Firmen haben besondere Verfahren, welche sich auf die Bleichflüssigkeit und Entfernung derselben beziehen. Durch die Reinigung mit verdünnter heißer Natronlauge und mit verdünnten Säuren wird die Baumwollfaser nicht verändert (vgl. S. 73). Es findet keine Merzerisation und keine Bildung von Hydrozellulose oder Oxyzellulose statt. Je stärker dagegen die Baumwolle gebleicht wird, desto mehr wird die Zellulose in Oxyzellulose übergeführt (Piest, Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 2497).

Die sorgfältige Behandlung der rohen Baumwolle mit Alkalilauge, welche die Entfernung von Fetten, Eiweißstoffen, Pektinen und Gerbstoffen bezweckt, ist für den darauf folgenden Bleichprozeß von großer Wichtigkeit. Eine fehlerhafte Laugenkocherei liegt bereits vor, wenn die gebleichte Baumwolle 0,25—0,5 % Fett oder Stickstoff enthält. Die Reinigung mit Kalilauge ist vollständiger, aber kostspieliger als die mit Natronlauge. Zur Erzielung eines gleichmäßigen und guten Produktes ist es erforderlich, möglichst weiches Wasser anzuwenden, das Material im Kochapparate dicht zu packen, für eine gute Zirkulation der Lauge zu sorgen und während des Kochprozesses sowohl wie während des schnell auszuführenden Auswaschens den Luftzutritt auszuschließen. Die Natronlauge muß rein und in genügender Menge vorhanden sein. Wichtig ist schließlich, daß das Material nicht in direkte Berührung mit den Dampfleitungen kommt (Trotmann u. Pentecost, Chem. Ztg. 1910, Repert. S. 103).

V. Eigenschaften der Zellulose.

Zellulose ist in schwächeren Reagentien unlöslich, nur Kupferoxydammoniak löst sie. Kupferoxydammoniak wird durch Lösen von (aus Kupfervitriol durch Natron bei Gegenwart von Salmiak gefälltem) Kupferoxydhydrat in 20%igem Ammoniak oder aber durch allmähliches Lösen von Kupferspänen in offener Flasche in Ammoniak hergestellt. Die Lösung der Zellulose in Kupferoxydammoniak dreht zwar etwas die Ebene des polarisierten Lichtes, doch scheint dies nicht von der Zellulose herzurühren. Aus dieser Lösung wird die Zellulose durch Säuren, Wasser, Salze usw. gefällt. Nicht ganz reine Zellulose wird von Kupferoxydammoniak unvollständig oder gar nicht gelöst[1]).

Beim Behandeln der Baumwolle mit einer ammoniakalischen Lösung

[1]) Tollens, Kohlenhydrate 1898, I, S. 238.

von Kupferoxyd wird die aus Zellulose bestehende Zellwand aufgelöst, aber nicht die Kutikula des Baumwollhaares. Nach vorhergehender starker Aufquellung und späterer Auflösung der Zellwand bleibt die Kutikula in mehr oder weniger wohlerhaltenem Zustande zurück. Unter dem Mikroskope erscheint die Zellwand stellenweise blasenförmig aufgetrieben, indem sich die Kutikula von diesen Stellen loslöst und entweder fetzenweise abgeworfen, oder an jenen Stellen, welche bei der blasenförmigen Auftreibung des Baumwollhaares eingeschnürt erscheinen, ringförmig zusammengeschoben wird. Einzelne Baumwollsorten zeigen jedoch diese Eigenschaften nicht[1]).

Nickeloxydulammoniak, das Lösungsmittel der Seide, löst Zellulose nicht.

Beim Erhitzen schmilzt Zellulose nicht, sie bräunt sich und zersetzt sich darauf, gibt zahlreiche Destillationsprodukte, wie Methylalkohol, Essigsäure, Allylalkohol, Furfurol, Phenole, Kreosot, Kohlenwasserstoffe usw. und läßt Kohle zurück. Längeres Erhitzen auf 100 ° C. bräunt Papier, kurzes Erwärmen selbst auf 240 ° C. dagegen kaum. H. Hoffmann (Dissertation, Göttingen 1906) hat festgestellt, daß Zellulose schon bei 90 ° C. chemischen Veränderungen unterliegt. Schalbe (Berl. Ber. 1907, S. 1348) kann diesen Befund besonders für überbleichte Zellulosen bestätigen. Bei 1—2 Jahre langem Erhitzen von Pflanzenteilen mit Wasser auf 75—100 ° C. werden dieselben in eine braunkohlenähnliche Masse verwandelt; ist schwefelsaures Eisen gegenwärtig, ähnelt die Masse den Steinkohlen.

Mit Wasser im Glasrohr auf 200 ° C. erhitzt, gibt Zellulose neben Kohlensäure und anderen Stoffen Brenzkatechin.

Auf Antrag des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker wurden im Materialprüfungsamt in Groß-Lichterfelde Versuche mit verschiedenen Zellstoffen ausgeführt, um den Einfluß der beim Trocknen verwendeten Temperatur auf das Ergebnis festzustellen. Neun Zellstoffproben — gebleichte und ungebleichte Sulfit- und Natronzellstoffe in gut und in unvollkommen ausgewaschenem Zustande, sowie gebleichter Strohzellstoff — wurden nach verschiedenen Verfahren bei Zimmerwärme, 90 °, 105 ° und 120 ° C. getrocknet. Die Temperatur bis zu 120 ° C. war ohne Einfluß auf den Trockenbefund, vorausgesetzt, daß in jedem Falle die Trocknung bis zum konstanten Gewicht fortgesetzt wird. Bei 120 ° C. wird konstantes Gewicht schon nach 4 Stunden, bei Zimmertemperatur im Vakuum erst nach mehreren Wochen erreicht (Chem. Ztg. 1909, Repert. S. 627).

Konzentrierte Säuren lösen Zellulose in der Kälte, setzt man bald

[1]) Muspratt 1888, I, S. 1775.

Wasser zu, so fällt eine Gallerte aus, läßt man länger stehen oder erwärmt man, so fällt nichts mehr auf Verdünnung heraus. Das zuerst Ausgefallene ist nach Béchamp lösliche Holzfaser und wird meist als Amyloid bezeichnet, weil es (noch in Berührung mit der Säure) durch Jod blau gefärbt wird. (Der Name Amyloid ist allmählich sehr vieldeutig geworden.) Eine sehr ähnliche Substanz, die Hydrozellulose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, entsteht nach Girard (Ber. 12, S. 2085, Ber. 14, S. 2834) beim Digerieren von Baumwolle in 54grädiger Schwefelsäure oder beim Behandeln mit Salzsäuregas, sobald Feuchtigkeit dazu kommt. Sie ist eine spröde, zerreibliche Substanz, welche sich mit Jod und Schwefelsäure wie Zellulose blau färbt, und welche leicht weiter in Dextrin und Dextrose übergeht.

Nach Blondeau de Carolles (Jahresberichte der Chemie 1863, S. 567, Ann. Chem. Pharm. 52, S. 412) enthält die Lösung von Holzfaser in Schwefelsäure Holzschwefelsäure, welche leicht zersetzliche Salze mit Bleioxyd, Baryt und Kalk liefert. Nach Braconnot (Ann. chim. phys. [2] 12, S. 172), sowie Hönig und Schubert (Ber. 18, Ref. S. 615) bildet Schwefelsäure mit Zellulose verschiedene Zelluloseschwefelsäuren, welche leicht unter Abspaltung von Schwefelsäure zerfallen und, je nachdem die Einwirkung der Schwefelsäure bei niedrigerer oder höherer Temperatur stattgefunden hat, weniger oder stärker drehende Produkte liefern, von welchen das stärkst drehende eine Art Dextrin von $(\alpha)_D = 127{,}7^0$ ist. Wenn man die Lösung der Zellulose in konzentrierter Schwefelsäure länger erwärmt, ist Holzdextrin vorhanden, welches nach Béchamp verschieden von dem gewöhnlichen Dextrin sein soll.

Nach dem Verdünnen und längeren Kochen erhält man nach Braconnot Dextrose, was Flechsig (Zeitschr. f. physiol. Chem. 7, S. 523) wiederholt und bestätigt hat.

Die Lösung in konzentrierter Salzsäure dreht nicht die Polarisationsebene.

Aehnlich wie Schwefelsäure wirkt Chlorzink.

Verdünnte Schwefelsäure wirkt selbst beim Kochen wenig ein, doch wird ein Teil der Zellulose so verändert, daß er bei nachfolgendem Kochen mit sehr verdünnter Kalilauge sich löst, was sonst nicht der Fall ist[1]).

Das Verhalten der Zellulose gegen Schwefelsäure und gegen Chlorzink hat verschiedene Anwendungen gefunden. Die Zellulose verbindet sich mit Alkalien und Säuren. Mit Salpetersäure, Essigsäure, Benzoesäure, Ameisensäure, Propionsäure und Fettsäuren bildet sie Ester und

[1]) Tollens, Kohlenhydrate 1898, II, S. 234.

gemischte Ester, welche durch Einwirkung der Anhydride auf die Zellulose gebildet werden. Durch Behandlung der Zellulose mit Natronlauge und darauf mit Schwefelkohlenstoff wird das Natriumsalz der Zellulose-Xanthogensäure erhalten.

a) Nachweis von Zellulose [1]).

Man benutzt Schwefelsäure oder Chlorzink in Verbindung mit Jod als Reagenzien auf Zellulose, indem man die betreffende (natürlich von Stärke freie) Substanz mit Jodlösung tränkt und dann konzentrierte Schwefelsäure zugibt. Blaufärbung zeigt Zellulose an. Oder man betupft mit einer Lösung von Chlorzink (Chlorzinklösung von 1,8 spezifischem Gewicht, welcher man 6 % Jodkalium und so viel Jod, wie sich löst, zugegeben hat).

b) Bereitung von Pergamentpapier [2]).

Wird ungeleimtes Papier in ein Gemenge von 1 Volumen Schwefelsäure und $^1/_2$ Volumen Wasser (100 g Säurehydrat und 27 g Wasser) 1—2 Minuten getaucht und dann schnell mit viel Wasser gewaschen, bis alle Säure ausgewaschen ist, so schlägt sich Amyloid oder Hydrozellulose, welche sich zuerst gebildet hatte, auf und zwischen den Papierfasern nieder, so daß letztere verkittet werden. Es bildet sich eine im Aeußeren der tierischen Blase ähnliche Masse, das Pergamentpapier. Nach dem Trocknen quillt es nicht mehr in Wasser auf. Das Pergamentpapier ist Zellulose und unterscheidet sich von Papier nur durch die, durch chemische Veränderung der Oberfläche hervorgerufene, größere Dichtigkeit und Festigkeit. Es ist durchscheinend und wird, in Wasser gelegt, weich, ohne an Festigkeit zu verlieren und ohne aufzuquellen.

Eine konzentrierte Lösung von Chlorzink verwandelt Papier ebenfalls in Pergamentpapier und bei längerer Einwirkung in Zucker.

c) Trennung pflanzlicher von tierischen Fasern [3]).

Da alle aus Zellulose bestehenden Fasern sehr geringe Widerstandsfähigkeit gegen konzentrierte Säuren besitzen und durch dieselben ihren Zusammenhalt vollständig verlieren, so ist man durch Anwendung von Säuren nicht nur imstande, in gemischten Geweben die Natur der Fasern analytisch zu unterscheiden, sondern auch Baumwolle aus alten halbwollenen Zeugen zu entfernen, um die wertvollere tierische Wolle zur Fabrikation neuer Gewebe abermals zu verwenden. Beide Operationen

---

[1]) Tollens, Kohlenhydrate 1898, II, S. 285.
[2]) Muspratt 1888, I, S. 1767.
[3]) Muspratt 1888, I, S. 1776.

werden in der Weise ausgeführt, daß die Gewebe mit Lösungen von Schwefelsäure (3 %), Salzsäure oder Salzen, welche beim Erhitzen Säure abgeben, z. B. Chloraluminium und Chlormagnesium, getränkt, getrocknet und alsdann auf etwas über 100° C. erhitzt werden (Karbonisieren). Da während des Trocknens das Wasser verdampft und hierdurch die anfangs auf der Faser befindliche verdünnte Säure konzentriert wird, so liegen bei diesen Prozessen ähnliche Verhältnisse vor wie bei der Einwirkung konzentrierter Säuren auf Zellulose.

Die Karbonisation wird im allgemeinen in folgenden Fällen angewendet:

1. Zur Entfernung von Kletten (Stroh, Holzteilchen, Blattstielen, Futterresten, Reste der Verpackung wie Hanf, Jute usw.).

2. Zur Entfernung der Kletten aus dem fertigen rohen Wollengewebe (Karbonisieren im Loden).

3. Zur Entfernung vegetabilischer Fasern (namentlich Baumwolle) aus Hadern behufs Herstellung von Kunstwolle.

4. Zur Herstellung durchbrochener zarter Gewebe, welche manchmal unter Mitverwendung von Baumwolle gewebt und von dieser durch Karbonisation befreit werden.

Zuerst fand das Karbonisieren Anwendung zur Herstellung von Kunstwolle, später erst für andere Zwecke. Das älteste Karbonisationsmittel ist die Schwefelsäure. Sie hat folgende Vorzüge: Keine Gefährdung der Wollfaser bei Konzentrationen bis zu 5° Bé., Temperatur bis 100° C., Dauer des Prozesses 1—1½ Stunden, Billigkeit des Mittels und einfache Einrichtungen. Unregelmäßigkeiten beim Karbonisieren mit Schwefelsäure treten nur dadurch ein, daß die durch die Schmutzbestandteile der Hadern angereicherten Bäder beim Messen mit der Bauméspindel höhere Grade zeigen, als sie in bezug auf ihren Schwefelsäuregehalt besitzen. Auch zu starkes Schleudern ist zu vermeiden.

Das in neuerer Zeit vielfach vorgeschlagene Natriumbisulfat als Karbonisationsmittel ist zwar gut, aber nicht besser als Schwefelsäure. Die größere Billigkeit verliert ihren Wert dadurch, daß man gezwungen ist, größere Konzentrationen anzuwenden. Durch einen gut bewährten Karbonisierapparat der Firma H. Schirp in Barmen hat die gasförmige Salzsäure in den letzten Jahren eine hervorragende Stellung in der Karbonisation erlangt. Nur diesem Apparate ist es zuzuschreiben, daß das Karbonisieren heute mehr mit Salzsäure als mit Schwefelsäure vorgenommen wird. Für den Kleinbetrieb sind Schwefelsäure- und für den Großbetrieb Salzsäuregas die geeignetsten Karbonisiermittel für Hadern (Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 2480).

Zur Prüfung von Halbwollgeweben auf ihren Baumwollgehalt (Heinisch, Chem. Ztg. 1908, Repert. S. 619) werden 5 g der entfetteten Probe in 100 ccm Natronlauge von etwa 3° Bé. (20 g Aetznatron in 1 l Wasser)

¼ Stunde gekocht. Dann wird durch appreturfreien Kattun filtriert, ¼ Stunde mit heißem Wasser, dann mit 50 ccm schwach salzsaurem Wasser und hierauf mit reinem heißen Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen. Nach dem Trocknen wird der Rückstand an der Luft als Baumwolle gewogen und als Verlust 4% zu dem gefundenen Gewicht zugeschlagen.

B. Ruszkowski und E. Schmidt (Chem. Ztg. 1909, S. 949) weisen darauf hin, daß die Wolle rund 14% Stickstoff enthält und daß man durch die Bestimmung des Stickstoffs eines halbwollenen Gewebes auf den Gehalt an Wolle schließen kann. Der Stickstoff wird nach der Methode von Kjeldahl bestimmt. Die Entfernung der Appretur mit Salzsäure ist nicht notwendig, es genügt, die zu untersuchenden Proben nur von Fett zu befreien.

d) Untersuchung von Geweben[1]).

Man nimmt 4 Proben zu je 2 g und untersucht davon zunächst 3 Teile, den vierten legt man zurück.

Bestimmung der Appretur und Farbe. Man taucht die Proben in ungefähr 200 ccm einer 3%igen Salzsäure und kocht 15 Minuten. Wenn die Flüssigkeit dann sehr gefärbt ist, dekantiert man und kocht nochmals 15 Minuten mit verdünnter Salzsäure, dann wäscht man mit Wasser aus und trocknet. Die Baumwolle entfärbt sich schnell, weniger leicht Wolle, sehr unvollständig Seide. Helle Anilinfarben kann man bei Seide vernachlässigen, da das Gewicht geringfügig ist, anders bei dunklen, besonders schwarzen Farben. Anilinschwarz wird für Seide weniger verwendet, dagegen Eisenschwarz (Eisennitrosulfat), womit die Faser bis zu zwei Drittel ihres Gewichtes versetzt werden kann. Dieses Eisenschwarz kann noch vollständig entfernt werden, wenn es nicht ein Viertel vom Gewichte des Fadens übersteigt, aber darüber hinaus ist die Entfärbung nur eine partielle, wovon man sich durch Verbrennung einer ausgewaschenen Probe überzeugen kann.

Trennung der Seide. Einer der ausgekochten Teile wird beiseite gestellt und die beiden anderen in eine kochende Lösung basischen Zinkchlorürs vom spezifischen Gewicht 1,600 getaucht (1000 Teile Zinkchlorür, 850 Teile Wasser, 40 Teile Zinkoxyd erhitzt). Die beiden Gewebe werden ausgewaschen, bis Schwefelammonium im Waschwasser keinen Niederschlag mehr gibt.

Trennung der Wolle. Einer der beiden von Seide befreiten Teile wird beiseite gesetzt, der andere in 60—80 ccm Natronlauge (1,5%) getaucht, 15 Minuten gekocht und ausgewaschen.

---

[1]) Lunge, Untersuchungsmethoden 1900, III, S. 1037.

Trocknen und Wägen. Die 4 Proben werden 1 Stunde bei 100° C. getrocknet und gewogen. Der bisher keiner weiteren Behandlung ausgesetzte Teil soll nun 2 g wiegen, die Differenz zwischen diesem und dem nur mit Säure behandelten Stücke gibt die Appretur und Farbe. Wird vom Gewichte dieses zweiten Stückes dasjenige des mit Zinkchlorür behandelten dritten abgezogen, so ergibt sich die Seide; das vierte besteht aus Pflanzenfaser, wozu indes noch 5% hinzuzurechnen sind, welche beim Kochen der Faser mit der Natronlauge zerstört wurden.

Um Baumwolle und Leinen zu unterscheiden, wird eine Probe des fraglichen Materials mit Natronlauge von 40° Bé. merzerisiert. Die Probe wird gewaschen, getrocknet und alsdann in eine Lösung von 30 Teilen Chlorzink, 5 Teilen Jodkalium und 1 Teil Jod in 24 ccm Wasser gelegt. Nach 3 Minuten nimmt man heraus und spült in kaltem Wasser, ohne zu reiben. Die tiefblaue Färbung verschwindet dabei, falls die Probe aus Leinen besteht, dagegen bleibt die Blaufärbung für Baumwolle in der gleichen Zeit, wenn auch abgeschwächt, noch sichtbar (Zeitschr. f. ang. Chemie 1909, S. 251).

Zur quantitativen Bestimmung der Zellulose kann man, falls letztere nicht als solche zu wägen ist, sie in konzentrierter Schwefelsäure lösen, auf das Zehnfache mit Wasser verdünnen, 6 Stunden kochen und nach Neutralisation die gebildete Dextrose titrieren.

VI. Chemisch veränderter Zellstoff[1]).

a) Papierstoff.

Papierstoff, d. h. gleichmäßig gemahlener Brei von reinen Pflanzenfasern, wurde schon im 17. Jahrhundert mit Gips, Harz u. dgl. gemischt, in Formen gepreßt und daraus Gebrauchsgegenstände hergestellt. Später wurden Papier und Pappe mit wasserabstoßenden Stoffen wie Harz, Wachs, Asphalt, Firnis getränkt oder bestrichen und zu Dach- oder Wandverkleidungen sowie zu anderen gewerblichen Zwecken verwandt. Hierbei behielt die Pflanzenzelle, obwohl durch die Mahlung zerrissen, ihre botanischen und chemischen Eigenschaften bei. Im Gegensatz zu diesen Erzeugnissen wurden Waren gefertigt, bei deren Herstellung die Zellenform des Rohstoffes durch chemische Vorgänge mehr oder minder vollkommen zerstört wurde (vgl. Unsere modernen Papiere, ihre Herstellung und Prüfung; C. Fritzsche, Stuttgart; Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 1134).

b) Pergamentpapier.

Die Herstellung wurde bereits auf S. 18 angegeben. Je nach Stoffzusammensetzung und Dicke des benutzten Rohpapiers erhält man ver-

---

[1]) Siegmund Ferenczi, Zeitschr. f. ang. Chemie 1899, S. 51.

schiedene Arten von Pergamentpapier, mit deren Erzeugung sich hauptsächlich deutsche, österreichische, belgische und französische Fabriken befassen. Es werden hergestellt: Emballagepergament zur Verpackung von Fettwaren, Seidenpergament zum Einwickeln von Konfitüren und feinen Käsesorten, Einsiedepergament zum Verschluß von Dunstobstgläsern, Osmosepergament zum Entzuckern der Nachprodukte der Rübenzuckerfabriken nach dem Osmoseverfahren, Pauspergament zur Herstellung von Pauspapieren.

Aus reinem Hanf hergestelltes Papier 95 Stunden auf 100° C. erhitzt, ändert seine Eigenschaften nicht. Pergamentpapiere, welche mehr als 0,1 % Säure enthalten, sind selbst bei niedrigen Wärmegraden wenig widerstandsfähig, Festigkeit, Reißlänge und Dehnung werden geringer. Pergamentpapiere mit geringem Säuregehalt verhalten sich besser (Bartsch, Mitteilungen aus dem Königl. Materialprüfungsamt 1907, S. 237).

In neuerer Zeit ist man immer mehr von der Neutralisation der im Pergamentpapier enthaltenen Säurereste durch Alkali abgekommen. Man sucht durch gründlicheres Waschen mit Wasser allein die Säure zu entfernen. Diese Pergamentpapiere haben aber meist einen höheren Säuregehalt. Die Neutralisation von Pergamentpapieren ist in solchen Fällen wünschenswert, wo dieselben zu Zwecken Verwendung finden, bei denen sie der Erwärmung ausgesetzt sind oder bei Erwärmung längere Zeit aufbewahrt werden sollen (Bartsch, Mitteilungen aus dem Königl. Materialprüfungsamt 1907, S. 303).

c) Pergamentersatzpapier.

Aus Sulfitzellstoff wird durch andauerndes Mahlen im Holländer mit stumpfen Messern eine schleimige Masse erhalten, welche die weniger zerkleinerten Fasern einhüllt und mit ihnen zu Papier verarbeitet ein Erzeugnis liefert, das an Undurchsichtigkeit und Durchdringlichkeit gegen Wasser und Fett dem Pergamentpapier nahekommt und zu denselben Zwecken wie dieses verwendet werden kann. Es unterscheidet sich chemisch von dem Pergamentpapier durch die Reaktion gegen Jodjodkalium. Nur das Pergament (Hydratzellulose) wird blau (Schwalbe, Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 2403). Da Pergamentersatzpapier nur halb so viel kostet wie echtes Pergamentpapier, so wird es in großen Mengen zum Verpacken von Lebensmitteln verwendet. Sehr dünne, glasig durchsichtige Sorten dieser Papiergattung werden im Handel „Pergamyn" genannt und dienen in den verschiedensten Färbungen zum Verpacken von feineren Waren. Zur Prüfung der Güte dieser Papiere, namentlich der Fettdichtigkeit, dient im Handel die sog. Blasenprobe. Man hält das Papier wagerecht über die Spitze einer Kerzenflamme. Entstehen dabei viele kleine Blasen dicht nebeneinander, bevor das

Papier zu brennen beginnt, so gilt das Papier für gut. Die Oberfläche des Papiers ist so dicht, daß die durch die Erwärmung im Innern sich bildenden Wasserdämpfe nicht entweichen können und Blasen bilden.

Die Pergamentersatz- und Pergamynpapiere zerfallen bezüglich ihrer Widerstandsfähigkeit gegenüber höheren Wärmegraden in 2 Gruppen, je nachdem sie mit Lackmuspapier oder Kongorotlösung neutral oder sauer reagieren. Die ersteren verändern sich erst bei längerem Erwärmen über 100 ° C., die letzteren dagegen sind selbst bei niedrigen Wärmegraden wenig widerstandsfähig. Die saure Reaktion einzelner Papiere dürfte auf einen Ueberschuß des bei der Leimung verwendeten Alauns oder auf ähnliche sauer reagierende Salze zurückzuführen sein (Bartsch, Mitteilungen aus dem Königl. Materialprüfungsamt, 1907, S. 239). Dr. E. Fues, Hanau (D.R.P. 202381) setzt der Papiermasse glänzende Stoffe wie Glimmer, auch gefärbt oder meliert, zu. Die gefärbten und melierten Fasern treten aus dem Innern des Papiers wirkungsvoll hervor oder heben sich von seiner Oberfläche ab (Chemiker-Ztg. 1908, Repert. S. 526).

d) Zellulith.

Setzt man das nasse Zermahlen des Zellstoffes so weit fort, daß keine Spur der Faser übrig bleibt und alles in einen gleichmäßigen, formlosen Brei verwandelt ist, und läßt man diesen Brei durch freiwillige Verdunstung trocknen, so erhält man Blöcke amorphen Zellstoffs. Die Köln-Rottweiler Pulverfabriken, welche auf dieses Verfahren ein Patent erhalten haben, nennen diesen Stoff „Zellulith". Das Verfahren ist von Dr. H. Brunswig erfunden. Die Zeitdauer des Mahlens schwankt zwischen 40 und 150 Stunden. Um die Luft des im Zustand feinster Zerteilung befindlichen Zellstoffs zu vertreiben, kocht man 1—2 Stunden. Zum Färben werden lösliche oder unlösliche Farbstoffe vor dem Kochen zugesetzt. Die noch heiße Zellstoffmilch muß durch Filter aus engmaschigem Metalltuch laufen, welche ungenügend geschnittene Fasern, gröbere Staubteile, Metallflitter u. dgl. zurückhalten. Verunreinigungen beeinträchtigen die Verwendbarkeit des Zelluliths.

Der gekochte und filtrierte dünne Brei kommt in Gefäße mit durchlässigem Boden aus dichtem Metallgewebe. In dem Maße wie Wasser abtropft, sinkt der fein gemahlene Zellstoff zusammen und hebt sich zugleich von den Gefäßwänden ab, ohne rissig zu werden, ja, ohne im geringsten den innigen Zusammenhang einzubüßen. Bei 96% Wassergehalt wird die Konsistenz von dickem Honig erreicht. Das Wasser entweicht jetzt lediglich durch Verdunstung, die gut an freier Luft, besser noch in einem auf etwa 40 ° C. erwärmtem Raume vonstatten geht. Der Zellbrei schwindet immer mehr, verdichtet sich und wird

schließlich in trockenem Zustande zu einem hornartigen Stoffe von etwa 1,5 spezifischem Gewicht.

Zellulith läßt sich wie Horn, Ebonit und ähnliche Stoffe bearbeiten. Für Schleifscheiben aus Karborundum oder Schmirgel hat sich der Stoff als geeignetes Bindemittel erwiesen. Dichtungsringe aus Zellulith widerstehen der Einwirkung von Alkohol, Petroleum, Fetten und Oelen und besitzen dabei genügende Elastizität, um sicheren Abschluß gegen inneren hohen Druck zu gewähren.

e) Vulkanfiber.

Nicht nur Schwefelsäure von bestimmter Dichte, sondern auch konzentrierte Lösungen von Zinkchlorid sowie Kupferoxydammoniak verwandeln Zellstoff in eine amorphe Masse. Diese Eigenschaft von Chlorzinklösung wird zur Herstellung harter wasserdichter Pappe, der Vulkanfiber, benutzt. Die Deutsche Vulkanfiber-Gesellschaft E. Ziegler & Co. in Cassel beschäftigt sich mit der Herstellung von Vulkanfiberwaren. Die Fertigung dicker Pappen durch Verschweißen mehrerer pergamentierter Papierlagen ist die Grundlage dieser Fabrikation. Die Pergamentierung wird deshalb mit Chlorzink statt mit Schwefelsäure vorgenommen, weil das Pergamentiermittel aus dicken Pappen nicht so leicht und rasch entfernt werden kann, wie aus einfachen Papierlagen und die geringsten Spuren zwischen den Papierlagen verbleibender Schwefelsäure rasches Zerfallen des Erzeugnisses verursachen würden. Auch die Behandlung mit Chlorzink ist sehr schwierig und umständlich, besonders wenn man bis zu 10 mm dicke Pappe erzielen will. Dünnes, ungeleimtes Papier wird abgerollt, durch ein Chlorzinkbad von bestimmter Dichte und Temperatur gezogen, vom Ueberschuß befreit und auf eine den Formatwalzen der Pappenmaschinen ähnliche eiserne Walze von großem Durchmesser so lange aufgerollt, bis die Vulkanfiberpappe die gewünschte Dicke erhalten hat. Man unterwirft das Produkt einem mäßigen Druck zwischen heißen Zylindern, kühlt und trocknet unter Luftzutritt, wäscht mit Wasser zur Entfernung des Chlorzinks und trocknet (J. W. und Th. E. Marschall, Chem. Ztg. 1908, Repert. S. 544). Die einzelnen Lagen schweißen so fest zusammen, daß die Pappe nach dem Trocknen und Waschen keine Schichtung zeigt. Nach dem ersten Waschen muß die Pappe nicht nur getrocknet, sondern mehrere Wochen lang der Luft und dem Winde frei ausgesetzt werden, nur durch ein Dach vor Regen geschützt. Diese Einwirkung der Luft scheint für die richtige und gleichmäßige Umwandlung des Zellstoffs in Hydrozellulose, für die Erzielung hoher Dichte, Härte und Unveränderlichkeit unerläßlich zu sein. Darauf erfolgt ein zweites gründliches Auswaschen. Durch geeignete Behandlung, die geheim gehalten wird, kann man beliebig viele solcher Pappen dauerhaft

zusammenschweißen und Blöcke herstellen, aus denen man größere Verbrauchsgegenstände schneidet oder sägt. Vulkanfiber wird in zwei Sorten, nämlich biegsam oder hart, angefertigt. Biegsame Vulkanfiber eignet sich am besten zu Pumpenklappen, Ventilsitzen, Dichtungen für Leitungen saurer und alkalischer Flüssigkeiten und Gase, ersetzt also Gummi und Leder. Die harte Vulkanfiber wird nicht nur in Platten, sondern auch in Form von Röhren, Stangen usw. zu Isolationszwecken, Achsenringen, Rollen für Druckerpressen u. dgl. verwandt. Harte Vulkanfiber gehört zu den schlechtesten Leitern der Elektrizität. Man kann harte Fiber sägen, bohren, stanzen, drehen und polieren. Sie wird in Rot, Grau und Schwarz hergestellt und wird mit Erfolg zu Zahnrädern verarbeitet, die stoßfreien und fast geräuschlosen Gang erzielen lassen.

f) Zelluloid[1]).

Für die Fabrikation von Zelluloid kommt, wenn man die Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$ annimmt, Hexanitrozellulose $C_{12}H_{10}(OH)_4(ONO_2)_6 = 14,17$ N kaum mehr in Betracht, sondern nur Trinitrozellulose $C_{12}H_{10}(OH)_7(ONO_2)_3$ $= 9,15$ % N, Tetranitrozellulose $C_{12}H_{10}(OH)_6(ONO_2)_4 = 11,11$ % und Pentanitrozellulose $C_{12}H_{10}(OH)_5(ONO_2)_5 = 12,75$ % N. Hierbei ist zu bemerken, daß die Zelluloidfabriken ihre Nitrozellulosen nach besonderen Verfahren herstellen, wobei neben der Stärke und Dauer der Einwirkung der Säure in hervorragender Weise auch die verwendete Zellulose eine Rolle spielt. Dr. Margosches neigt zu der Ansicht, daß es eine scharf abgegrenzte Stufe der Nitrierung nicht gibt und daß, sofern es sich nicht um eine mechanische Mischung von löslicher und unlöslicher Nitrozellulose handelt, der Uebergang von einer Nitrierungsstufe zur anderen ein allmählicher ist. Nitrozellulosen mit niedrigem und hohem Stickstoffgehalt können in Aetheralkohol löslich und unlöslich sein. Es ist gelungen, lösliche Schießwolle mit 13,2 % N herzustellen (Andés, Zelluloid 1908, S. 12).

Wird Kollodiumwolle mit Kampfer behandelt, so entsteht Zelluloid, welches nicht mehr hornartig und hart ist, wie die aus Lösungsmitteln abgeschiedene reine Nitrozellulose, sondern bei erhöhter Temperatur plastisch ist. Man kann durch Wärme erweichtes Zelluloid ganz ähnlich wie Guttapercha in jede beliebige Form pressen. Nach dem Erkalten behält der Gegenstand die ihm in der Wärme gegebene Gestalt und zeigt Zähigkeit und Elastizität. Das Zelluloid besitzt seine höchste Elastizität bei etwa 90° C. Bei 140° C. beginnt es sich zu zersetzen und bei 195° C. ist diese Zersetzung eine plötzliche. Erhitzte Zelluloid-

[1]) Dr. Fr. Böckmann, Das Zelluloid 1880, S. 44; Dr. Ferd. Fischer, Chemische Technologie 1902, Bd. II, S. 422.

massen vereinigen sich so vollkommen miteinander, daß die Berührungsstellen gänzlich verschwinden. Von dieser Eigenschaft wird in der Verarbeitung des Zelluloids eine sehr ausgiebige Verwendung gemacht. Man kann Schildpatt, Malachit und andere gemaserte Naturprodukte täuschend nachahmen, indem man Zelluloidmassen von verschiedener Farbe so durcheinander knetet, daß die verschiedenen Farben nicht völlig durchmischt werden, sondern streifenweise nebeneinander liegen.

Das deutsche Zelluloid enthält im allgemeinen etwa:

65 Teile Kollodiumwolle,
33 „ Kampfer,
2 „ Farbstoff.

Doch ist die Zusammensetzung der Handelssorten schwankend, wie aus nachstehender Zusammenstellung (L. E. Andés, Zelluloid 1908, S. 33) ersichtlich ist:

	I	II	III	IV	V
Nitrozellulose	64,89	73,70	71,48	73,80	71,80
Kampfer	32,86	22,79	27,31	24,30	27,00
Farbstoff und Gelatiniermittel	2,25	3,51	1,21	1,90	1,50

Bei der Vereinigung von Nitrozellulose und Kampfer scheint es sich um einen Lösungsvorgang zu handeln.

Man bereitet die Nitrozellulose aus Papier, Baumwolle und sogar aus Hobelspänen, indem man dieselben in ein Gemisch von 2 Teilen Schwefelsäure mit 1 Teil Salpetersäure, dessen Temperatur 22° C. nicht übersteigen darf, allmählich einträgt, kurze Zeit darin verbleiben läßt, dann herausnimmt, in fließendem Wasser wäscht und dann die letzten Spuren anhaftender Säure durch schwaches Ammoniak oder Sodalösung neutralisiert. Das so bereitete Produkt wird weiter gereinigt durch Behandlung mit einer 2%igen Lösung von Kaliumpermanganat, der man noch etwas Säure zusetzt. Nach 1stündiger Wirkung dieser Flüssigkeit wird das Produkt abermals gründlich gewaschen, dann sorgfältig getrocknet und mit Kampfer vermengt.

Nach dem Verfahren von Gebrüder Hyatt zu Newark bei New York wird Seidenpapier mit einem Gemisch von 5 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 2 Teilen konzentrierter Salpetersäure nitriert, mit Wasser gewaschen, im Holländer gemahlen und dann nochmals gewaschen.

Verfahren der Zelluloidfabrik zu Stains bei Paris:

Papier aus Baumwolle und Leinen, ungefähr 50 g pro Quadratmeter wiegend, wird lange andauernd in konzentrierte Salpetersäure,

der eine geringe Menge konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt ist, getaucht und das erhaltene Produkt mit Wasser gewaschen.

Verfahren von Chardonnet:

Die zu nitrierende Zellulose wird in einem Strome trockener Luft (bei 150—170° C.) behandelt. Dadurch wird erreicht, daß die inkrustierenden Bestandteile derselben zerfallen und nach der Nitrierung ein Produkt erhalten wird, das in gewöhnlichen Lösungsmitteln im Verhältnis von 20—25 % löslich ist.

Verfahren von A. Luck und A. H. Dumford:

Zellulose wird gelöst und die Lösung in getrocknete und gekörnte Hydrozellulose übergeführt, diese dann nitriert und ausgewaschen.

Verfahren von E. Quinau:

Man taucht zunächst die Zellulosefaser in ein Bad aus heißer Salpetersäure. Die gelösten Mineralstoffe werden mit einem schwachen Säurebade ausgewaschen. Man erhitzt nun, um die Umwandlung in Hydrozellulose vollständig zu machen, pulverisiert und nitriert.

(L. E. Andés, Zelluloid 1908, S. 14.)

Guttmann (Zeitschr. f. ang. Chemie 1907, S. 262) gibt an, daß es allgemein üblich ist, zur Herstellung von Kollodiumwolle gleiche Teile Salpetersäure, 75 % Monohydrat und Schwefelsäure von 96 % Monohydrat zu nehmen und bei einer Temperatur von 40° C. zwischen 1 und 1½ Stunden lang zu nitrieren.

Mit einer Nitriersäure von 19,3 % Wassergehalt bei einer Nitrierdauer von 3 Minuten kann eine völlig lösliche Kollodiumwolle erzeugt werden.

Dr. Claessen, Berlin (Zeitschr. f. angew. Chemie 1906, S. 204. D.R.P. 163668, Kl. 39b) hat eine alkohollösliche Kollodiumwolle hergestellt. Er benutzt als Nitriersäure eine Mischsäure mit

18—20 % H_2O,
35—46 „ H_2SO_4,
35—45 „ HNO_3.

Man nitriert 2 Stunden bei einer Temperatur nicht über 50° C.

Zur Herstellung von Zelluloid wird die Kollodiumwolle in 96 %igem Alkohol gelöst und Harze oder Zeresin zugegeben, z. B.:

100 Teile Kollodiumwolle,
30 „ Kolophonium,
60 „ Spiritus 96 Vol.-Proz.

Ein sehr wichtiges Moment für die Herstellung von Zelluloid und aus demselben erhaltener Gebrauchsgegenstände ist die Stabilisierung der Nitrozellulose. In dieser Hinsicht scheint nicht immer die erforderliche Aufmerksamkeit zu walten. Selbstzersetzung von Zelluloid ist nicht nur

auf unbeständige Nitrozellulose, sondern auch auf die Anwendung zu hoher Temperaturen bei der Formgebung zurückzuführen.

Um die Nitrozellulose chemisch beständig zu machen, muß sie einem sorgfältigen Waschprozeß unterworfen werden. Nachdem die Baumwolle in der Nitrierzentrifuge von Selwig und Lange oder in dem Thomsonschen Apparat, den die deutschen Ton- und Steinzeugwerke zu Charlottenburg liefern, nitriert ist, erhält sie in Holzbottichen einige kalte Wäschen. Die Nitrozellulose wird dann unter Erneuerung des Wassers etwa 10mal je 2 Stunden in Holzbottichen gekocht, im Mahlholländer gemahlen, wozu etwa 12 Stunden erforderlich sind, und dann im Waschholländer noch 6—10mal je 1 Stunde mit warmem Wasser gewaschen.

Zelluloidbrände kommen häufig in der Galanteriewarenindustrie vor und richten großes Unheil an (Frankfurter Ztg. vom 18. Mai 1909, Erstes Morgenblatt).

Alfred Panzer (Zeitschr. f. ang. Chemie 1909, S. 1831) berichtet über flammenlose Zersetzung des Zelluloids. Bei Zelluloidbränden treten häufig äußerst heftige Explosionen auf. Eine teilweise Erklärung für diese Explosionen bietet sich in dem eigentümlichen Verhalten des Zelluloids.

Zündet man eine Zelluloidstange an, so daß sie mit lebhafter Flamme brennt und bläst man dann diese aus, so zeigt sich, daß trotzdem die Zersetzung des Zelluloids unter Bildung von unangenehm riechenden und leicht entzündbaren Dämpfen weiter fortschreitet. Diese Zersetzung hört auch dann nicht auf, wenn die Stange in Kohlensäure oder Wasserdampf gebracht wird. Der Vorgang ist daher unabhängig von dem Sauerstoff der Atmosphäre, also eine innere Verbrennung. Die leicht brennbaren Dämpfe müssen mit der Luft, im richtigen Verhältnis gemischt, ein explodierbares Gemenge geben. Die flammenlose Zersetzung ist demnach die indirekte Ursache der bei den Zelluloidbränden auftretenden Gasexplosionen. Panzer hält es für wahrscheinlich, daß sich bei der Zersetzung von Zelluloid Kampfernitrat bildet, welches in flüssiger Form, als Nebel oder als Dampf die hauptsächliche Ursache der Zelluloidexplosionen ist.

In der Zelluloidfabrik Wien-Ottakring entstand im Jahre 1909 ein großer Brand (Zeitschr. f. Gewerbehygiene, Wien, Die Fabriksfeuerwehr, S. 77 u. 81). In dem Prozeß gegen die Fabrikleitung wurden von den Sachverständigen eine Reihe von Versuchen vorgeführt, die die leichte Entzündlichkeit des Zelluloids ergaben. Durch Erhitzung kann das Zelluloid leicht zur Entzündung gebracht werden. Die Erhitzung kann durch die strahlende Wärme von elektrischen Glühlampen erfolgen, auch wenn sie mit Schutzglocken versehen sind. Ferner können die Staubabsaugeapparate zur Ausbreitung eines Brandes beitragen. Durch die

raschen Umdrehungen des Propellers eines Exhaustors wurde die denselben umgebende Luft samt den kleinen Zelluloidabfällen aufgewirbelt, in den Saugapparat hineingetrieben und durch ein langes Rohr geleitet. Am Ende des Rohres war ein Zyklon angebracht, d. h. an einer vertikalen Wand brach sich der Strom, der die Röhren durcheilt hatte. Die Luft entwich zischend nach oben, während die Fremdkörper kraft ihrer Schwere nach unten fielen und in einem dort angebrachten Sack gesammelt wurden. Der Exhaustor wurde in seine summende und saugende Tätigkeit gesetzt und Zelluloidgase durch ihn geleitet. Man entzündete diese Gase beim Exhaustor, die Flammen setzten sich durch das Röhrensystem fort und ergriffen nach kurzer Zeit auch die Zelluloidablagerungen des Zyklons.

Die Vereinigung des Kampfers mit der Nitrozellulose kann auf verschiedene Art erfolgen:

1. Durch Auflösen von Nitrozellulose in schmelzendem Kampfer.

Die Nitrozellulose wird durch Pressen möglichst von Wasser befreit, mit Kampfer und Farbstoff innig gemischt. Die getrocknete Masse kommt in ein Gefäß von der Form, in welcher man das Zelluloid zu erhalten wünscht. Durch hydraulische Pressen wird die Masse gepreßt und gleichzeitig durch Dampf auf etwa 130° C. erhitzt. Unter der gleichzeitigen Einwirkung von Druck und Wärme erfolgt die Bildung des Zelluloids. Sie geht rasch vor sich und ist beinahe in dem Augenblick schon vollendet, wo die Masse die höchste Temperatur erreicht hat.

2. Herstellung des Zelluloids durch Auflösen von Nitrozellulose in einer alkoholischen Lösung von Kampfer unter Druck.

Die gemahlene Nitrozellulose wird vom Wasser befreit, mit 12 %igem Kampferspiritus gut durchgerührt (1 Teil Lösungsmittel auf 2 Teile Nitrozellulose). Die Masse wird unter Druck auf 130° C. erhitzt.

3. Herstellung des Zelluloids auf kaltem Wege unter Anwendung einer ätherischen Lösung von Kampfer.

50 Gewichtsteile Kollodiumwolle werden in einem Steingutgefäß mit einer Mischung von 100 Gewichtsteilen Aether, 5 Gewichtsteilen Alkohol und 25 Gewichtsteilen Kampfer übergossen, das Gefäß zugedeckt und von Zeit zu Zeit umgerührt. Es entsteht allmählich eine durchscheinende, gallertartige, klebrige Masse, welche zwischen zwei übereinanderliegenden Walzen so lange gewalzt wird, bis das Material plastische Eigenschaften zeigt. Die ausgewalzten zähen Platten werden zunächst der Luft ausgesetzt, bis dieselben einen gewissen Grad von Härte erlangt haben. Die erwärmten Platten werden unter starkem Druck gepreßt.

Dieses Aetherverfahren ist nur für Platten oder Stäbe von nicht zu großer Stärke anwendbar und wird seines hohen Preises wegen wenig benutzt. Die Nitrozellulose muß vollkommen trocken sein, da man sonst

ein Zelluloid von trüber Beschaffenheit erhält. Das Trocknen muß mit großer Vorsicht bei 50—60° C. erfolgen, da bei längerem Trocknen bei höherer Temperatur Explosionen auftreten können.

4. Fabrikation des Zelluloids auf kaltem Wege unter Anwendung einer Lösung von Kampfer in Holzgeist.

Die mit Wasser im Holländer gut zermahlene Nitrozellulose wird mit einer Mischung von Kampfer und Holzgeist behandelt. Das gebildete Rohzelluloid wird gewalzt, getrocknet, erwärmt und gepreßt.

Außer Schwefeläther und Holzgeist werden noch Azeton, Amylalkohol, Eisessig unter Zusatz geringer Mengen Nitrobenzol angewendet.

Analyse des Zelluloids (Hugo Dubowitz, Chem. Ztg. 1906, S. 936). Kampfer und Nitrozellulose lösen sich in Azeton. Die mineralischen Zusätze bleiben ungelöst. Durch Zusatz von Wasser zur Lösung wird die Schießwolle unlöslich, die man durch Zusatz von Salzsäure oder Salmiaklösung zum Ausflocken bringen kann, so daß sie leicht zu filtrieren ist. Auch der Kampfer fällt mit Wasser aus, der beim Trocknen verdunstet.

Um die Zelluloidgegenstände glänzend zu machen, werden sie in ein Gemisch von Essigsäureanhydrid und Eisessig, dem irgend eine flüssige Kohlenstoffverbindung wie Toluol, Chloroform, Aether u. dgl. zugesetzt ist, eingetaucht.

Als Kampferersatzstoffe werden benutzt: Borneol, Isoborneol, Naphthalin, Nitronaphthalin, Formanilid, Azetphenetidin, Azettoluid, Benzanilid, Azetodichlorhydrine, Diazetochlorhydrine, Aethylmethyldiphenylharnstoff, Diäthyldiphenylharnstoff und andere.

Um die Gegenstände unentzündlich zu machen, werden dem Zelluloid zugesetzt: Essigsaure Zellulose, Gemisch von Borsäure und Rhodanammonium, Kalziumchlorid und Gips, Ester der Phosphorsäure, Magnesiumborat, Tonerdehydrat, Asbest, Alaun, gepulverter Glimmer, Fischleim, Gummi arabicum, Gelatine und Rüböl.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen will Zelluloid herstellen aus

30 Teilen symm. Methylbenzoyltrichloranilid,
100 „ Nitrozellulose,

unter Zusatz von Alkohol (Franz. Pat. 6292/363 846).

Dr. Claessen (D.R.P. 172941, Kl. 39b) will den Kampfer ganz oder teilweise durch Isobornylazetat ersetzen, z. B.:

60 Teile Kollodiumwolle,
30 „ Isobornylazetat,
30 „ Alkohol

oder

60 Teile Kollodiumwolle,
24 „ Isobornylazetat,
6 „ Kampfer,
30 „ Alkohol.

Dr. Claessen benutzt ferner als Kampferersatzmittel Benzylidendiazetessigester, Benzylidenazetessigester, Aethylidendiazetessigester (Zeitschrift f. ang. Chemie 1907, S. 115).

F. Raschig, Ludwigshafen, benutzt das Kampferersatzmittel: Zyklohexanon, welches ganz oder teilweise den Kampfer ersetzen soll (Amer. Pat. 900204 vom 27. Juni 1906. Zeitschr. f. ang. Chemie 1909, S. 174).

Zur Herstellung von zelluloidähnlichen Massen will H. Lederer (Oesterr. Pat. Nr. 34908 vom 15. Juni 1908) Zelluloseester wie Nitrozellulose, organische Säureester der Zellulose bzw. Hydrozellulose, Oxyzellulose oder hydratisierte Zelluloseester, jede für sich oder deren Mischungen, benutzen und sie mit Chloraladditionsverbindungen, gegebenenfalls unter Zusatz von Kampfer, verarbeiten (Zeitschr. f. ang. Chemie 1909, S. 505).

F. Blume (D.R.P. 210519 vom 25. August 1907 ab, Zeitschr. f. ang. Chemie 1909, S. 1620) stellt eine teigartige, formbare Masse dadurch her, daß eine Mischung von Azetylzellulose mit Kampfer oder Kampferersatzmitteln in Lösung gebracht und dann durch Zusatz einer mit dem Lösungsmittel mischbaren Fällungsflüssigkeit wieder ausgeschieden wird. Es werden z. B. 100 Teile Azetylzellulose und Kampfer oder Azetin mit 30—50 Teilen einer aus 50 % Azeton und 50 % Wasser bestehenden Flüssigkeit gemischt und geknetet. Der Teig läßt sich bequem verarbeiten und erhärtet schnell.

g) Pegamoid[1]) (Kunstleder).

Unter dieser Bezeichnung werden aus Leinen- und Baumwollgeweben sowie aus Papier hergestellte Ledernachahmungen in den Handel gebracht, die sich durch Wasserdichtigkeit und dadurch auszeichnen, daß man ihnen schöne und dauerhafte Prägung und Färbung erteilen kann. Diese Waren haben das gemeinsam, daß ihre Oberfläche mit einer Strichmasse (Zelluloidlösung) überzogen und dadurch wasserdicht gemacht wurde. Auf den Zelluloidgehalt deutet auch der Kampfergeruch aller Pergamoidwaren. Je nach den der Strichmasse zugesetzten Farben, je nach der Dicke der aufgetragenen Schicht und der gewählten Unterlage — vornehmlich Papier oder Gewebe — werden Pergamoidwaren mannigfachster Art für viele Verwendungszwecke hergestellt.

Die früheren Verfahren zur Herstellung eines Kunstleders bestanden

[1]) Ferenczi, Zeitschr. f. ang. Chemie 1899, S. 53.

darin, faserigen Grundstoffen (Baumwollgeweben, fertigen Filzen, Papier) durch Imprägnieren mit Kollodium, Kampferspiritus und fetten, nicht trocknenden Oelen und nachheriges Kalandrieren und Pressen lederartiges Aussehen zu geben. Ferner wurde zur Imprägnierung Linoleumzement (oxydierte Oele, welchen Harz beigemengt ist), in flüchtigen Lösungsmitteln zu einer Emulsion verrieben, verwendet. Nach einem anderen Verfahren wurden Gewebe dadurch an der Oberseite pergamentähnlich gemacht, daß sie mit schwammigen, faserigen Massen, wie z. B. Watte, der Einwirkung eines Salzsäure- und Schwefelsäurebades ausgesetzt wurden. Von allen Verfahren bewährten sich diejenigen, welche mit Zellulosederivaten (Zelluloid) als Imprägnierungsmittel arbeiteten, am besten. Zelluloid wird in Alkohol gelöst als Imprägnierungsmittel verwendet. Die Zelluloidspäne (Abfall der Zelluloidfabriken) werden der Farbe nach (hell oder dunkel) sortiert und in zylindrischen eisernen, allseits geschlossenen Gefäßen unter Rühren mit oder ohne Zusatz von Oelen (gewöhnlich Rizinusöl) in 94%igem Spiritus zu einer Masse gequollen. Auf 1 kg Zelluloid etwa 5 l Spiritus. Sofern die Masse noch nicht mit Oelen versetzt wurde, so geschieht dies nachträglich in kleineren konischen Rührgefäßen unter gleichzeitigem Zusatz der betreffenden Farbe (auf 100 Teile Masse 6—12 Teile mit Rizinusöl angerührte Mineralfarbe, selten Lack- oder Anilinfarbe), die das Kunstleder erhalten soll. Die Masse wird zwecks Erlangung einer vollkommenen Gleichförmigkeit sorgfältig durchgerührt und mittels Druck durch einen dünnen Spalt gepreßt. Das Imprägnieren der Ware mit der Masse geschieht auf mannigfaltige Weise. Ein allzu tiefes Eindringen der Masse in das Gewebe soll vermieden werden, andererseits muß aber eine genügende Eindringungstiefe erreicht werden, damit die Masse fest auf dem Gewebe haftet. Die vorgefärbte Ware wird auf zylindrische Holzwalzen aufgewickelt und die Masse, deren Ueberschuß durch ein Abstreifmesser fortgenommen wird, aufgetragen. Die Ware gelangt nun durch einen Schlitz in eine Heizkammer, welche mit einem Ventilator zur Absaugung der Alkoholdämpfe versehen ist. Hier wird eine schnelle Trocknung der Ware erzielt, um einerseits ein zu tiefes Einsickern der Masse bei namentlich dicker Ware zu verhindern, und um anderseits eine gleichmäßige Ausscheidung des Zelluloids auf die Ware zu bewirken. Der abgesaugte Alkohol geht durch einen Kühler, so daß etwa 80 % des verbrauchten Spiritus zurückgewonnen werden. Es müssen mehrere Imprägnierungen vorgenommen werden, zuerst mit dünneren, nachher mit konzentrierteren Lösungen. Die Konzentration der Imprägnierungsmittel richtet sich nach der Dichte und Härte der Fäden des Gewebes. Auch der Oelgehalt der zur Imprägnierung verwendeten Zelluloidlösungen ist ein wechselnder, und zwar sind die mittleren Schichten am ölreichsten, die äußeren am ölärmsten. Ein so her-

gestelltes Kunstleder besitzt eine außerordentliche Biegsamkeit. Die imprägnierte Ware wird zwischen einer mit Dampf geheizten Metallwalze und einer Papierwalze kalandriert, wodurch die Ware Hochglanz erhält. Die Narben der verschiedenen Ledersorten werden der kalandrierten Ware durch Pressen zwischen einer mit Dampf geheizten Metallwalze, an deren Oberfläche die betreffenden Narben eingekerbt sind, und einer Papierwalze erteilt.

Nach neueren Patenten wird ein gerauhtes Gewebe, das an der Oberfläche wollig oder filzähnlich gemacht wurde, mit einer Lösung von Viskose im Vakuum imprägniert und die Zellulose durch Dampf fixiert. Das mit Zellulose imprägnierte Gewebe wird nun einer weiteren, im Vakuum vorzunehmenden Imprägnierung mit verflüssigtem Kautschuk und Guttapercha oder einer Mischung beider (unter etwaigem Zusatz von Damarharz oder Asphalt) unterworfen. Nach einem anderen Verfahren wird das Gewebe mit in Kupferoxydammoniak aufgelöster Zellulose imprägniert, durch die Fällungsflüssigkeit gezogen, einem Drucke ausgesetzt, gepreßt und schließlich durch eine starke Aetznatronlösung gezogen. Das so erhaltene Kunstleder wird nun, zwecks Befreiung von den letzten Spuren von Kupfer und Natron, in verdünnter Säure gewaschen.

Das Kunstleder fand allmählich eine ausgedehnte Verwendung, als die Preise des Naturleders stetig stiegen, und es gelang, ein Produkt herzustellen, das allen gestellten Anforderungen entsprach. In der Täschnerei verdrängt das Kunstleder immer mehr das Naturprodukt. Heute werden große Mengen von Kunstleder zur Herstellung der verschiedenen Galanterieartikel (Damentäschchen, Reise- und Aktentaschen, Portefeuilles, Portemonnaies usw.) verarbeitet. In der Möbelindustrie findet das Kunstleder als Möbelüberzug, ferner bei der Erzeugung der sog. ledergepreßten Möbel immer mehr Verwertung. In der Schuhindustrie bildet das Kunstleder ein beliebtes Material für die innere Schuhausstattung (Lederfutter und Brandsohlen). In der Buchbinderei wird das Kunstleder als Einbanddeckenmaterial und als Ersatz für Wachstuch verwendet (J. Wallner, Chem. Ztg. 1910, S. 22).

h) Chardonnetseide[1]).

Chardonnet löste Nitrozellulose (Kollodiumwolle) in Aetheralkohol und preßte die Lösung unter großem Druck durch sehr feine, unter Wasser stehende Glasdüsen. Alkohol und Aether lösten sich im Wasser sofort auf und Nitrozellstoff blieb als fester, dem Kokonfaden gleicher Faden übrig, deren sofort etwa ein Dutzend zu einem Seidenfaden zu-

[1]) Wyß-Naef, Zeitschr. f. ang. Chemie 1899, S. 30; Chem. Ztg. 1904, S. 715.

sammengezwirnt wurden. Jeder Faden stellt sich dar als ein außen starres Röhrchen, welches eine innere, noch flüssige Säule umschließt. Beim Trocknen erhärtet der Faden. Der Kollodiumlösung kann eine beliebige Farbe beigemengt werden. Als Rohstoff wird ausschließlich Baumwolle oder Watte benutzt, da dieselbe fast reiner Zellstoff ist und sich billig beschaffen läßt. Holzstoff gibt eine weichere Seide, dieselbe ist aber weniger weiß und bricht leichter wegen der darin enthaltenen Inkrusten. Alle anderen Pflanzenfasern können auch verwendet werden, wenn sie genügend gekocht und gewaschen sind. Chardonnet erhitzt die Zellulose 4—8 Stunden auf 150—170 ° C. in trockener Luft.

E. Opfermann und E. Friedemann (D.R.P. Kl. 29b, Nr. 219085 vom 14. Februar 1910, Chem. Zentralblatt 1910, S. 978) wenden ein Verfahren an zur Reinigung und Vorbereitung von Handelsholzzellstoff für die Zwecke der Herstellung von Kunstfäden und Nitrozellulosen. Der Holzzellstoff wird mit Lösungen von kohlensauren Alkalien, eventuell unter vorsichtigem Zusatz von ätzenden oder Schwefelalkalien, unter Druck gekocht. Dadurch werden Inkrusten, Holzgummi und Harz gelöst und gleichzeitig wird bei der nachfolgenden Bleiche eine Ersparnis an Bleichmitteln um etwa 50 % erzielt. Die Konzentration der Alkalilauge beträgt je nach der Beschaffenheit des angewandten Zellstoffes etwa 1/2 bis 2 %, die Kochdauer etwa 3—6 Stunden bei einem Druck von etwa 2—3 Atmosphären. Ein geringer Zusatz von ätzenden oder Schwefelalkalien erhöht die Weichheit des Produktes, ohne seine Festigkeit zu verringern.

Als Nitriersäure wird eine Mischsäure benutzt, welche aus 20 bis 25 Teilen Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) und 60—70 Teilen Schwefelsäure hergestellt ist. Sie muß etwa 15 % Wasser enthalten. In irdenen Töpfen oder Nitrierzentrifugen wird trockene Watte in der Säure bei etwa 25 ° C. nitriert. Zur Erzielung genügend dünnflüssiger Nitrozelluloselösungen von hoher Konzentration nitriert man bei höheren Temperaturen, womit eine wesentliche Verminderung der Ausbeute an nitriertem Produkt einerseits und anderseits eine sehr starke Veränderung der Mischsäure infolge von Oxydationswirkungen der Salpetersäure auf die Zellulose verbunden ist. Zur Nitration genügt etwa 1/2 Stunde. Einige dehnen die Nitrierzeit auf 4—6 Stunden aus. Kollodiumwolle für photographische Zwecke muß, um jede Verunreinigung zu vermeiden, in Tongefäßen nitriert und gewaschen werden. In Zentrifugen wird die Nitrozellulose von der Säure befreit, mit kaltem, dann mit kochendem Wasser gewaschen, im Holländer gemahlen, nochmals mit warmem Wasser gewaschen und in Zentrifugen geschleudert. Die 30—35 % Wasser enthaltende Nitrozellulose kann entweder in nassem Zustande weiter verarbeitet oder das Wasser durch Alkohol verdrängt werden. Dann werden

22 kg Nitrozellulose (Trockengewicht) mit 100 l Aetheralkohol (1 : 1) in einer Knetmaschine oder in einem liegenden, zylindrischen, um seine Längsachse drehbaren eisernen, innen mit Zinn verkleideten Kessel gemischt. Die Kollodiumlösung muß vollkommen gleichmäßig und rein sein. Dies wird mittels hydraulischer Filterpressen erzielt. Jede derselben faßt 100 l. Das Filter besteht aus einer Schicht Baumwollwatte von ungefähr 10 mm Dicke, die zwischen zwei Seidenbeuteltüchern und zwei Lagen verzinnten Metalltuches liegt.

Um das sehr dicke und zähe Kollodium durch dieses Filter zu drücken, bedarf es eines Druckes von 30—60 Atmosphären, je nach dessen Konsistenz. Das Filtrieren bewirkt nicht nur Ausscheidung aller Unreinigkeiten, ungelösten Zellstoffs u. dgl., sondern auch vollständiges Durchkneten und innige Mischung des Kollodiums.

Das filtrierte Kollodium wird in großen Gefäßen von etwa 50 hl Inhalt aufbewahrt und gelagert. Die Beschaffenheit der Masse wird dadurch besser. Die Lösung des Nitrozellstoffs vollendet sich erst beim Lagern.

Alle Leitungen und Gefäße, welche Kollodium enthalten, sind stets verschlossen, damit keine Aetherdämpfe entweichen, wodurch das Kollodium eindicken könnte.

Alle Metallteile, die mit Kollodium in Berührung kommen, sind verzinnt. Zum Ueberdrücken des Kollodiums aus den Filterpressen wird hydraulischer Druck, bei den anderen Gefäßen abgekühlte hochgespannte Druckluft benutzt. Die Glasdüsen, durch welche das Kollodium mit 40 bis 50 Atmosphären gedrückt wird, haben eine Oeffnung von 8/100 mm Durchmesser.

Beim Pressen von Nitrozelluloselösungen durch Glasdüsen spielt deren Viskosität eine sehr große Rolle. Es liegt im Interesse der Fabrikation, möglichst dünnflüssige, aber doch dabei an Nitrozellulose reiche Lösungen zu erhalten, um beim Auspressen der Lösungen aus dünnen Oeffnungen mit möglichst geringem Druck auszukommen und möglichst gleichmäßige Fäden zu erhalten, was nur dann erzielt werden kann, wenn nur wenig Lösungsmittel zu verdunsten ist (vgl. S. 90). Die Viskosität der fertigen Nitrozelluloselösungen verminderte man durch gewisse Zusätze, die indessen die Eigenschaften des Produktes in nachteiliger Weise beeinflussen.

Der aus der Düse kommende Seidenfaden ist weiß und wird durch Verdunsten des Aethers sofort fest und trocken. 10—36 dieser Fäden, je nach der gewünschten Dicke des fertigen Fadens, werden sofort zu einem Seidenfaden versponnen. Durch kräftige Ventilation wird für Abführung der Aetherdämpfe gesorgt.

Die Zellstoffseide fühlt sich genau so an wie natürliche Seide. Die Festigkeit beträgt etwa 2/3 von derjenigen der natürlichen Seide. Sie

ist glänzender als letztere und wird daher gern zu dekorativen Stoffen benutzt.

Die Seide in Strähnen enthält nach dem Spinnen noch Wasser und Alkohol, welche entfernt werden müssen. Die Strähnen werden in geschlossenen Trockenräumen, welche eine Temperatur von etwa 45° C. haben, auf Garnwinden gesteckt, der Faden wird abgehaspelt und auf einer gegenüberliegenden Winde zu neuer Strähne aufgewickelt, wobei ein kräftiger Luftzug die Dämpfe entfernt, so daß Entzündungsgefahr vermieden ist.

Um dem Nitrozellstoff die Entzündlichkeit zu nehmen, muß er denitriert, d. h. in einfachen Zellstoff verwandelt werden. Dadurch dürfen sich weder das Ansehen, noch die anderen Eigenschaften der Zellstoffseide verändern. Dieses Verfahren erfolgt mit einer Lösung von Alkalisulfiden (Ammoniumsulfhydrat).

Natriumsulfhydrat reduziert sowohl in alkoholischer als auch in wässeriger Lösung die Nitrozellulose vollständig. Schon 1897 hat Chardonnet das Eisenchlorür als Reduktionsmittel vorgeschlagen. Kupferchlorür, besonders in Kochsalzlösung, hat erhebliche Vorzüge. Die mit der Bildung von faseriger Zellulose einerseits, von Kuprisalz und Stickoxyden anderseits verbundene Reaktion tritt schon beim gelinden Erwärmen ein (Fischer, Jahresber. d. Chem. Technologie 1905, S. 398).

Ferner kann die Nitrozellulose durch Kalziumsulfhydrat reduziert und ihrer Entflammbarkeit beraubt werden (Schwalbe, Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 2404). Dieses Reagens wird in Gegenwart von Ammoniak verwendet. Es hat außer der Billigkeit den Vorteil, die Kunstseide sehr wenig anzugreifen.

Die Sulfokarbonate der Alkalien, alkalischen Erden führen die Nitrozellulose in den Zustand reiner Zellulose zurück. Wenn man z. B. eine Lösung von Kaliumsulfokarbonat benutzt, welche 36° Bé. zeigt, so erhält man nach Verlauf von 12 Stunden bei 35° C. oder 36 Stunden in der Kälte weiße, glänzende Fasern, welche ihre ganze Zähigkeit bewahren und die Zusammensetzung der Baumwolle oder des Hanfes haben, sowie nicht mehr verbrennlich sind und etwas größere Dichtigkeit besitzen.

Ammoniumsulfhydrat spaltet aus Nitrozellulose bei gewöhnlicher Temperatur und noch schneller bei 30—34° C. (in etwa 15 Stunden) Salpetersäure ab. Dieses Reagens wirkt wie kein anderes, weil es die Faser der reinen Zellulose nicht mehr angreift, weder bei einer langen Digestion in der Kälte, noch bei einer 12- oder 24stündigen Digestion bei 60—70° C. Es greift auch die anderen Textilstoffe nicht an und kann daher benutzt werden, um mit irgendeinem anderen Stoff gemischte Chardonnetseide zu denitrieren (Süvern, Die künstliche Seide 1907, S. 20).

Die durch das Denitrieren gelb gewordene Seide wird mit Chlorkalk

und Salzsäure gebleicht. Sie wird in ein 1—1½° Bé. starkes Chlorkalkbad von 30° C. gebracht und kommt nach 20—30 Minuten zum Absäuern. Dann behandelt man in einem 30° warmen Bade mit 3%iger Natriumthiosulfatlösung oder mit 50 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung pro Liter Flotte (Zeitschr. f. ang. Chemie 1909, S. 247). Die gebleichten Strähnen werden auf in Wasser sich drehenden Porzellanzylindern gewaschen, dann in Zentrifugen entwässert und getrocknet. Das Färben erfolgte anfangs vor dem Spinnen in der Masse. Da das Farbenabsorptionsvermögen der heute hergestellten Seide sehr groß ist, wird dieselbe in Strähnen warm mittels basischer Anilinfarben gefärbt.

In der Fabrik zu Besançon wurde nach dem Chardonnetschen Verfahren mit sehr konzentriertem Kollodium gearbeitet. Dasselbe erfordert sehr hohen Druck bei der weiteren Verarbeitung. Lehner (Zeitschr. f. ang. Chemie 1906, S. 1583) konnte durch einen geringen Zusatz von Säuren (wahrscheinlich Essigsäureanhydrid) die Kollodiumlösung dünnflüssiger machen.

Das Denitrieren der Nitrozellulose verursachte große Schwierigkeiten, gelang aber schließlich.

Die Festigkeit der rohen Nitrokunstseide beträgt beispielsweise 150 g, sie sinkt nach der Denitrierung auf 110 g und beim Befeuchten auf 25 g. Natürliche Seide in derselben Fadenstärke zeigt 300 g. Der Verlust an Festigkeit wird auf die Anwesenheit von Oxyzellulose geschoben, die sich bei der Denitrierung bildet, jedoch bleibt daran zu erinnern, daß eine ähnliche Verminderung eintritt, wenn man die nitrierten Fäden anfeuchtet (Zeitschr. f. ang. Chemie 1907, S. 1727).

Nach dem Verfahren zum Denitrieren von Kunstseide der Compagnie de la Soie de Beaulieu (D.R.P. 217128 vom 31. Juli 1907; Chem. Ztg. 1910, Repert. S. 75) werden die zu denitrierenden Nitrozellulosefäden im ungezwirnten Zustande, d. h. als Gespinst, nachdem sie zuvor von der in ihnen enthaltenen Luft befreit worden sind, der Einwirkung der denitrierenden Flüssigkeit unterworfen. Zur Aufnahme der Zellulosefäden dienen Hohlspulen, die mit Durchlochungen für den Durchtritt der denitrierenden Flüssigkeit versehen sind und zwischen Platten in geschlossenen Apparaten lagern.

Zellstoffseide steht an Glanz, Griff und Schönheit der Farben der natürlichen Seide nicht nach, sie ist im Gegenteil glänzender als diese. Für Posamente, Möbel- und Vorhangstoffe wird die künstliche Seide wegen ihrer besonderen Eigenschaften immer mehr gesucht.

Die Kollodiumseiden zeigen den basischen Farbstoffen gegenüber größere Verwandtschaft, so daß sie ohne Beihilfe von Gerbstoffen mit jenen gefärbt werden können, während die anderen Kunstseiden (Glanzstoff, Viskoseseide) in diesem Falle, ebenso wie Baumwolle, eine Vorbeizung mit Tannin usw. erfordern.

Um die Nitrozellulose chemisch beständig zu machen, sind verschiedene Verfahren angewandt.

Dem Aetheralkohol sind wässerige alkalische Lösungen zugesetzt. Schulz-Berlin (D.R.P. 133954) erhitzt die Nitrozellulose in einem Druckkessel mit Wasser 6 Stunden auf 135° C. (3 Atmosphären Druck). Selwig-Braunschweig (D.R.P. 150319) entsäuert und stabilisiert die Nitrozellulose durch Behandlung mit trockenem gespanntem Dampf in einer in Bewegung befindlichen Dampfzentrifuge. Die dabei entstehenden Zersetzungsprodukte und Wasser werden aus dem Material sofort herausgeschleudert. Die chemische Beständigkeit der Nitrozellulose läßt sich durch Waschen mit kochendem Wasser und Mahlen im Mahlholländer erreichen, so daß Zusätze und besondere Reinigungsverfahren bei höherer Temperatur keinen Wert haben.

Der Kollodiumlösung werden verschiedene Zusätze hinzugefügt. — Bonnaud-London (Franz. Pat. 315052) empfiehlt Kopallack, gelöst in Rizinusöl als Zusatz. Sénéchal de la Grange-Paris (Schweiz. Pat. 22680) fabriziert Kunstseide aus einer Mischung von 100 Teilen trockener Nitrozellulose gelöst in 500 l Aetheralkohol, 15 Teilen einer 25%igen Kautschuklösung und 7 Teilen Zinnchlorür. Die Löslichkeit der Nitrozellulose kann durch Zusatz von sulfurierten Fettsäuren gesteigert werden (Zeitschr. f. ang. Chemie 1907, S. 438). Beim Lösen von Kollodium in Azeton wird der Faden undurchsichtig und brüchig. Um dies zu verhindern, hat man im Azeton schweflige Säure gelöst. Richter-Berlin hat sein Denitrierverfahren (D.R.P. 125392) weiter ausgebildet und benutzt nun Kupferoxydulverbindungen in saurer oder ammoniakalischer Lösung (D.R.P. 139442) oder in neutraler Lösung bei Gegenwart von Alkalichloriden (D.R.P. 139899). Gemischte Gewebe aus Nitrozellulosefäden mit anderem Textilmaterial hat sich Wagner-Berlin schützen lassen (D.R.G.M. 159432). Es wird so ein Gewebe erhalten, in welchem beim Färben die Nitrozellulosefäden keinen Farbstoff aufnehmen.

In Kunstseidefabriken kommen häufig Brände vor. So ist, um ein Beispiel anzuführen, die Kunstseidefabrik in Szavar in Ungarn innerhalb von 2 Jahren zweimal von furchtbaren Bränden und Explosionen heimgesucht worden. Diese Brände sind wohl auf die mangelhafte chemische Beständigkeit der Nitrozellulose zurückzuführen.

Nach einem neueren Verfahren läßt man die aus einer Kapillare austretende konzentrierte Kollodiumlösung mit einem für Nitrozellulose gebräuchlichen Lösungsmittel in Berührung kommen, welchem gerade so viel Wasser hinzugesetzt wird, daß sich das Nitroprodukt eben nicht mehr auflöst. Der Kollodiumfaden erstarrt dadurch sofort und ohne wesentliche Aenderung seiner chemischen Zusammensetzung (Franz. Pat. 361960).

Zur Verarbeitung mit Nitrozellulose sind auch die mit Formaldehyd

kondensierten Oele und Harze (Pinen, Terpinen, Terpenhydrat, Kampfen) verwendbar.

Zur Herstellung von Seidenappreturen der Baumwolle kann man die Fäden mit einem Lack überziehen, der aus Zellulose oder einem der für die Darstellung künstlicher Seiden dienenden Stoffe besteht (Chem. Ztg. 1908, Repert. S. 514; A. Chaplet, Chem. Zentralbl. 1908, S. 1391).

Die Pflanzenfasern, mit oder ohne vorausgegangene Merzerisation, werden mit einer Mischung behandelt, welche aus 100 Teilen Kollodium gelöst in 450 Teilen Azeton und 360 Teilen Alkohol unter Zusatz von 50—60 Teilen Dichlorhydrin und 25—35 Teilen eines Sulfonsäurederivats, wie Paratoluolsulfochlorid, besteht (Zeitschr. f. ang. Chemie 1909, S. 243).

Die Société anonyme des plaques et papiers photographiques A. Lumière et ses fils, Lyon, Monplaisir (D.R.P. 200265, Franz. Pat. 382718), läßt den aus den Düsen beim Verspinnen austretenden Nitrozellulosefaden, ehe er die seine Erstarrung bewirkende Flüssigkeit erreicht, in senkrechter Richtung ein Rohr von beträchtlicher Länge durchwandern, in welchem starker Alkohol verdampft wird, der das vorzeitige Trockenwerden des Fadens verhindern soll. Die Innenwandung des Rohres wird zu diesem Zwecke am besten mit einem Gewebe ausgekleidet, dem beständig Alkohol zugeführt werden kann. Das Verfahren soll also das Zusammenschrumpfen des Fadens infolge der großen Flüchtigkeit des Lösungsmittels, ehe er das Koagulationsmedium erreicht, verhüten. Aus dem mit Alkoholdämpfen erfüllten Rohre gelangen die Fäden alsdann in die koagulierende Flüssigkeit. Diese befindet sich in einem Rezipienten, welcher aus einem zylindrischen, oben offenen Gefäße besteht und ein in der Flüssigkeit befindliches, weitmaschiges Sieb enthält, in welches der Faden exzentrisch hineinfällt. Während des Prozesses dreht sich der Rezipient um seine Achse, damit die Windungen des eintretenden Fadens sich nicht direkt aufeinanderlegen können und er als Ganzes in Gestalt eines Kegelstumpfes aus dem Sieb herausgenommen werden kann. Der Faden läßt sich gut abhaspeln. Das Bleichen und Denitrieren kann in dem Siebe selbst vorgenommen werden.

Die Fäden werden beim Passieren der vertikalen mit Alkohol erfüllten Röhre durch ihre eigene Schwere noch weiter ausgezogen, ehe sie zur Koagulation kommen (W. Massot, Zeitschr. f. ang. Chemie 1909, S. 242).

Wiedergewinnung von Aetheralkohol bei der Kunstseidefabrikation (Zeitschr. f. ang. Chemie 1907, S. 438; Dervin, Franz. Pat. 350298).

Die Luft, welche Alkohol- und Aetherdampf enthält, wird mit Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur in möglichst innige Berührung gebracht, und zwar nacheinander in zwei getrennten Apparaten. Die Säure im ersten Apparat hat den Zweck, die Luft zu trocknen und Alkohol

zurückzuhalten, während im zweiten Apparat Schwefelsäure von nahezu 66 ° Bé. Aether absorbieren soll. Das Absorptionsvermögen der Schwefelsäure für Aether bei 18 ° C. ist abhängig von der Konzentration der Säure und von der Dampfspannung des Aethers. Die Luft der Kunstseidefabriken, welche nur einige Tausendstel Aether enthält, gibt an die Schwefelsäure von 66 ° Bé. nur 1 Molekül Aether ab, während von einer Säure mit einem oder mehreren Molekülen Wasser gar kein Aether absorbiert wird. Leitet man nun durch ein äquimolekulares Gemisch von Schwefelsäure von 66 ° Bé. und Aether einen feuchten Luftstrom hindurch, so wird fast der ganze Aethergehalt abgegeben, wenn die Säure genügend Hydratwasser aufgenommen hat.

Beim Einleiten einer Luft, welche einige Tausendstel Wasserdampf, Alkohol und Aether enthält, in die Schwefelsäure werden die genannten Luftbestandteile anfangs alle absorbiert. In dem Maße, in welchem sich die Schwefelsäure hydratisiert, gibt sie den Aether ab, hält dagegen Alkohol und Wasser zurück. Die ätherhaltige, trocken austretende Luft gelangt in die zweite Schwefelsäure von 66 ° Bé., wo sie ihren Aether abgibt. Die Wiedergewinnung desselben geschieht durch Destillation im Vakuum, wobei die Temperatur auf 100 und selbst 130 ° C. erhöht wird. Die erkaltete Schwefelsäure wird in den Absorptionskolonnen aufs neue verwendet. Zur Wiedergewinnung des Alkohols aus der ersten Säure, welche außerdem noch Aethylschwefelsäure enthält, destilliert man bei Gegenwart von genügend Wasser.

E. M. A. Denis in Reims (D.R.P. 165331) sucht Alkohol und Aether dadurch wiederzugewinnen, daß die Spinnformen bzw. Preßdüsen in die Leitung einer geschlossen kreisenden, auf erhöhter Temperatur gehaltenen Flüssigkeit münden. Dabei tritt der Aether unter vollständigem Luftabschluß hinter den Preßdüsen in einen Sammelbehälter, aus dem er mittels eines selbsttätig spielenden Ventiles in einen Kondensator gelangt, der mit einem oder mehreren Gefäßen zum Ablassen des verdichteten Aethers und einer selbständig gesteuerten Luftpumpe verbunden ist. Der Alkohol wird in der kreisenden Flüssigkeit absorbiert und wird nach genügender Anreicherung aus dieser später abdestilliert. Durch Anwendung einer denitrierenden Flüssigkeit für den Kreislauf in der Maschine kann außer der Wiedergewinnung des Lösungsmittels auch die Denitrierung des Gespinstes erfolgen.

Alfred Barbezat in Enghien, Frankreich (D.R.P. 188186, Kl. 12e vom 13. Februar 1906) will die mit Luft gemischten Dämpfe flüchtiger Flüssigkeiten durch Kühlung wiedergewinnen. Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß man das Luftdampfgemisch nach vorausgegangener Verdichtung expandieren läßt. Bei der Expansion tritt Temperaturerniedrigung ein. Die Expansion kann auf zweierlei Art erfolgen,

und zwar entweder dadurch, daß das verdichtete Gas aus dem Raume, in dem es sich befindet, nach einem Ort abströmt, wo der Druck schwächer ist oder dadurch, daß es in eine Maschine geleitet wird, wo seine Expansion bzw. lebendige Kraft zur Leistung einer mechanischen Arbeit benutzt wird.

Durch einen rotierenden Kompressor wird die Luft in eine Kammer geleitet. Ein zweiter Kompressor saugt das Luftdampfgemisch aus der Kammer an. Es wird durch eine geeignete Düse auf die Schaufeln einer Rotationsturbine geleitet. Letztere ist von einem Gehäuse umgeben, dessen Außenseite einen Rundkanal bildet, aus dem die bis auf atmosphärischen Druck expandierte Luft durch einen Stutzen abzieht, während die infolge der Abkühlung kondensierten Dämpfe sich im unteren Teil des Gehäuses sammeln und durch einen Hahn abgelassen werden (Zeitschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen 1907, S. 411).

Wiedergewinnung von Aether und Alkohol aus damit gesättigter Luft in Zelluloid-, Kunstseidefabriken usw. (Franz. Pat. Nr. 376785 vom 21. Juni 1906, A. Chardonnet).

Die mit Aether und Alkoholdämpfen gesättigte Luft wird zunächst durch drei oder mehrere Kammern oder Waschapparate geleitet. Der letzte Apparat enthält alkoholhaltiges Wasser, das besser wie reines Wasser absorbierend wirkt, und dieses Wasser wird dem durchziehenden Luftstrom entgegen dem jeweilig nächsten Apparat in fein verteiltem Zustande zugeführt. Im ersten Apparat sammelt sich nach und nach mit Aether und Alkohol beladenes Wasser an, und die von Aether und Alkohol befreite Luft tritt aus dem letzten Waschapparate aus. Der angesammelte Alkohol und Aether kann durch fraktionierte Destillation aus den Waschwässern gewonnen werden (Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 1194).

Verfahren zur Wiedergewinnung der bei der Herstellung künstlicher Seide verwendeten flüchtigen Lösungsmittel (D.R.P. Nr. 196699 vom 10. Februar 1907, Oct. Buquet).

Das Verfahren betrifft die Wiedergewinnung der flüchtigen Lösungsmittel wie Alkohol, Aether, Azeton, deren Dämpfe durch Luft oder einen indifferenten Dampf oder ein indifferentes Gas einem sie absorbierenden Mittel zugeführt und daraus durch Destillation wiedergewonnen werden. Es besteht im wesentlichen darin, daß als absorbierendes Mittel ein flüssiges Fett oder eine flüssige Fettsäure, z. B. Oelsäure entweder für sich allein oder gemischt mit einem Oel von niedrigem Erstarrungspunkt benutzt wird. Diese Mittel sind besonders brauchbar, weil sie beim Abdestillieren des flüchtigen Lösungsmittels nicht mit übergehen.

Verfahren zur Verflüssigung von Gasen (R. Mewes, Zeitschrift f. chemische Apparatenkunde 1908, S. 382, D.R.P. 190958).

Nach diesem Verfahren werden die leichter verflüssigbaren Bestandteile eines Gasgemisches im flüssigen Zustande unter geeignetem Druck durch sog. Flüssigkeitsabscheider von den in Gasform bleibenden Bestandteilen des Gemisches zunächst getrennt, dann aber nicht, wie dies bei den bisher bekannt gewordenen Gastrennungsverfahren von Linde und Pictet geschieht, im Gegenstrom zu dem unter Druck stehenden Gemisch zurückgeführt. Um an Kompressionsarbeit zu sparen und einen geschlossenen Kreisprozeß zu erhalten, werden vielmehr die gasförmigen Produkte sowohl wie auch die abgeschiedenen Flüssigkeiten gesondert für sich unter möglichst großer Wärmezufuhr in geeigneten Arbeitszylindern zur Leistung mechanischer Arbeit, insbesondere aber zur Kompression des zu trennenden Gasgemisches mit verwendet. Hierbei kann die bei der Herstellung solcher Gasgemenge im Generator etwa sich ergebende Abwärme zur Beheizung der getrennten Bestandteile des Gemisches ausgenutzt und an Brennstoff sowohl wie an Kühlwasser gespart werden.

Verfahren zur Wiedergewinnung von Alkohol und Aether, die in den aus Kollodium durch Verspinnen an der Luft hergestellten künstlichen Gespinsten enthalten sind (D.R.P. 203649 vom 1. Februar 1907, Société pour la Fabrication en Italie de la soie artificielle pour la procédé de Chardonnet, Paris).

Die Gespinste sollen beim Aufspulen mit reinem Wasser oder mit Wasser gewaschen werden, in dem Kalium-, Magnesium- oder ein anderes Metallsalz gelöst ist.

Die Waschflüssigkeit wird mittels einer mit kleinen Ansatzrohren versehenen Leitung zugeführt. Diese Rohre münden oberhalb der Spulen oder Walzen, auf denen die Fäden aufgewickelt werden. Die Flüssigkeit wird in einem unterhalb der Spulen oder Walzen aufgestellten Behälter gesammelt und darauf rektifiziert. Wendet man als Waschflüssigkeit eine Metallsalzlösung an, so werden die Fäden gleichzeitig mit Stoffen imprägniert, die ihre Entzündung beim Drehen und Zwirnen verhindern (Chem. Ztg. 1908, Rep. S. 619).

Die Fäden sollen bei dieser Behandlung in ungefähr einer halben Stunde vollständig alkoholfrei sein. Die dabei erhaltene Aetheralkohollösung ist etwa 15%ig (Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 2334).

Ein verbessertes Verfahren und die Apparatur zur Rückgewinnung flüchtiger Löseflüssigkeiten (Engl. Pat. Nr. 9941 vom 9. Juli 1908; Charles Harrison, William Bate und Walter George Perks, Hayle, Cornwall).

Es handelt sich um die Rückgewinnung des bei der Herstellung von Kordit oder ähnlichen Sprengstoffen als Lösungsmittel gebrauchten Azetons, das während der längere Zeit bei niedriger Temperatur stattfindenden

Trocknung des Kordits fast sämtlich wieder innerhalb der ersten 48 Stunden abgegeben wird. Jede Trockenkammer wird für mindestens diese Zeitdauer mit der die gasförmigen Stoffe wieder verdichtenden Anlage in Verbindung gebracht. Um eine möglichst gleichmäßige Zusammensetzung der in den Trockenkammern abgegebenen Gase zu erzielen, werden die Kammern so zu Reihen zusammengestellt, daß die am weitesten vorgeschrittene, in der also die Beschickung bereits nahezu 48 Stunden getrocknet wurde, die erste bildet. Die in dieser Kammer abgegebenen Gase durchstreichen nacheinander die sich in verschiedenen Trocknungsstufen befindenden nächsten der Reihe, bis sie schließlich zur letzten gelangen, die noch die frischeste, am wenigsten getrocknete Beschickung enthält. Ist der Inhalt der ersten Kammer, was ihren Azetongehalt betrifft, erschöpft, so wird sie aus der Reihe ausgeschaltet, von neuem beschickt und als letzte der Reihe wieder angefügt. Die zum Trocknen benutzte Luft kann unter vermindertem Druck oder vorgewärmt oder getrocknet durch die Kammern gedrückt oder gesogen und zusammen mit den Gasen, mit denen sie sich beladen hat, von irgend einem Punkte der Reihe nach den Verdichtungsapparaten fortgeleitet werden. Bei der Behandlung von Kordit werden die abgegebenen Gase möglichst sofort erst durch einen Kondensator geleitet, um etwa in ihnen enthaltene Spuren von Nitroglyzerin zurückzuhalten. Ebenso kann noch eine Kühlvorrichtung eingeschaltet werden, ehe die Gase die Absorptionsanlage erreichen. Die letztere besteht aus einer Anzahl von Vorlagen oder Sättigungsapparaten, die mit einer Aufsaugeflüssigkeit angefüllt sind, durch welche die abgegebenen Gase gedrückt oder gesogen werden. Für Azetondämpfe eignet sich als Aufsaugeflüssigkeit am besten eine Chlorkalziumlösung von 1,2 spez. Gew. Die Hinzufügung eines hygroskopischen neutralen Salzes hat den Zweck, den Siedepunkt der Flüssigkeit zu erhöhen, damit bei der späteren Abdestillierung des Azetons möglichst wenig Wasserdämpfe mit übergehen.

Die Absorptionsgefäße sind nach der Art der Woulfeschen Flaschen gebaut. Um aber eine gründliche Durchmischung der Gase mit der Flüssigkeit zu sichern, ist das Gaseinleitungsrohr in verschiedenen Höhenlagen mit durchlöcherten umgestülpten Trichtern versehen, die in ihrer einzelnen Größe zunehmen, je weiter oben sie sitzen.

Die Chlorkalziumlösung kommt aus dem Ansammlungsbehälter und durchfließt die zu einer Reihe zusammengeschalteten Absorptionsgefäße, die in verschiedenen Höhenlagen aufgestellt sind. Die mit den Azetondämpfen beladene Luft kommt von den Trockenkammern und durchströmt die Gefäßreihe in entgegengesetzter Richtung, indem sie zuerst in den untersten Behälter eintritt.

Da ihr Volumen, je mehr der mitgeführten Dämpfe von der Flüssig-

keit aufgesaugt werden, allmählich abnimmt, so können auch in dem gleichen Verhältnis die einzelnen Behälter stufenweise kleiner werden.

Nachdem der Luftstrom die Gefäßreihe am Ausgangsstutzen verlassen hat, wird er von einer Pumpe durch einen Kondensator gesogen, in dem sich mitgerissene Flüssigkeitsteilchen ansammeln können und der mit Flüssigkeitsstandglas und Druckmesser versehen ist. Dann werden die Gase durch eine zweite Reihe von Absorptionsgefäßen gedrückt. Haben sie diese durchströmt, so gehen sie in den Sammelbehälter und durch einen Trockenapparat wieder zurück zu den Trockenkammern, wo sie von neuem Dämpfe aufnehmen.

Die nach und nach angereicherte Flüssigkeit aus beiden Reihen von Sättigungsgefäßen wird gesammelt und zur Destilliersäule geleitet, wo die Azetondämpfe wieder abgesondert werden. Durch Ventile und Schwimmer wird das Gleichgewicht zwischen der Flüssigkeit und dem darüber herrschenden Druck in jedem Sättigungsapparat so geregelt, daß die Möglichkeit eines Zurücktretens der Lösung in die vorhergehenden Behälter nicht vorkommen kann (Zeitschr. f. chemische Apparatenkunde 1908, S. 563; Zeitschr. f. Schieß- und Sprengstoffw. 1909, S. 153).

Henri Diamanti und Charles Lambert, Paris, D.R.P. Kl. 12a, Nr. 203610 vom 3. März 1907.

Einrichtung zur Verflüssigung von mit Luft und anderen Gasen gemischten Dämpfen leicht siedender Flüssigkeiten durch Berührung mit einem Kühlkörper, bei welchem das Kondensat in einer Sammelrinne aufgefangen wird (Zeitschr. f. chemische Apparatenkunde 1908, S. 565).

E. de Chardonnet, Paris (Chem. Ztg. 1909, Repert. S. 164), D.R.P. 207554 vom 16. Juli 1907, Kl. 39b.

Die Erfindung betrifft die Wiedergewinnung der sich der Luft des Arbeitsraumes bei der Herstellung von Zelluloid, rauchlosem Pulver, Kunstseide usw. beimengenden Alkohol-, Aether- oder Azetondämpfe. Die zu behandelnde Luft wird mit höher siedenden Alkoholen der Fettreihe, wie Propyl-, Butyl- und Amylalkohol oder deren Derivaten, wie Essigsäurebutyläther, Buttersäure u. dgl., oder mit den fuselölhaltigen Nachläufen der Spiritusdestillation in innige Berührung gebracht und die verwendete Absorptionsflüssigkeit sodann einem Destillationsprozesse unterworfen. Man führt zweckmäßig das zu behandelnde Gemenge von Luft und Dämpfen durch Räume hindurch, in denen Absorptionsflüssigkeiten der genannten Art zerstäubt werden. Die Destillation wird zweckmäßig im Vakuum vorgenommen, damit die betreffende Flüssigkeit nicht stark erwärmt zu werden braucht. Der Rückstand von der Destillation ist als frische Absorptionsflüssigkeit in der zweiten Kammer zu benutzen, während die Destillationsprodukte in gewöhnlichen Kolonnenapparaten rektifiziert werden können.

Wiedergewinnung und Wiederbrauchbarmachen der in der Luft enthaltenen Aether- und Alkoholdämpfe (A. Collard, Molenbeck-Saint-Jean, Belg. Pat. 214711 vom 11. März 1909).

Aether und Alkohol aus der Luft bei der Herstellung von Pulver, künstlicher Seide u. dgl. (Crépelle, Fontaine, Frankr. 401192, Zeitschr. f. ang. Chemie 1909, S. 1662).

Verfahren zum Abdestillieren des Lösungsmittels aus frisch bereiteten Strängen rauchlosen und rauchschwachen Pulvers (Zeitschr. f. ges. Schieß- und Sprengstoffw. 1908, S. 253, 1909, S. 137).

Wenzeslaus Nikolsky, Ochta bei St. Petersburg (Schweiz. Pat. Nr. 42181).

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Abdestillieren des Lösungsmittels aus frisch bereiteten Strängen rauchlosen und rauchschwachen Pulvers, dadurch gekennzeichnet, daß man die Stränge in dem geschlossenen Raume, in welchem sich die Lösungsmitteldämpfe befinden, langsam erwärmt und dann allmählich abkühlt, wobei die Dämpfe durch künstliche Abkühlung und Zusammendrücken kondensiert, die nicht kondensierten Teile derselben aber fortwährend ihrer ursprünglichen Erzeugungsstelle wieder zugeführt werden.

2. Apparat zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, bestehend aus einem doppelwandigen Schrank zur Aufnahme der Pulverstränge, dessen Mantelraum durch Rohre in Verbindung steht mit einem Wärmeapparat zum Anwärmen von Wasser und einer Pumpe und dessen innerer Raum in seinem unteren Teil durch ein Rohr mit einem Luftkompressor, der die Dämpfe aus dem Schranke absaugt und in seinem oberen Teil durch ein Rohr mit einer Vorlage zur Aufnahme der in einem Kühler verdichteten Flüssigkeit verbunden ist. Zwischenröhren, welche die von dem Luftkompressor und der Vorlage abzweigenden Rohre miteinander verbinden, und einer Kältemaschine von bekannter Konstruktion.

Die Pulverstränge werden möglichst rasch in luftdichte Behälter gebracht und hier durch heißes Wasser auf etwa 45—55 ° C. erwärmt. Die Lösungsmitteldämpfe werden abgesaugt und durch den Gefrierapparat einer Kältemaschine geleitet, wo sich der größte Teil der Lösungsmitteldämpfe verflüssigt. Der Rest kehrt mit der Luft zum Pulver zurück, wird wieder angewärmt und erneuert den Kreislauf.

Verfahren von Vajdafy-Colson zur Wiedergewinnung von Aetheralkohol bei der Kunstseidefabrikation nach Chardonnet (Chem. Ztg. 1910, Repert. S. 75).

Das Verfahren hat sich in der Kunstseidefabrik in Sárvár (Ungarn)

seit 1906 gut bewährt. Die Spindeln, welche zum Aufwickeln der Fäden dienen, werden durch eine mit Wasser bespülte Walze derart gedreht, daß der Aetheralkoholgehalt der Seide durch die nasse Walze — welche die aufgewickelte Seide fortwährend berührt — ausgelaugt wird. Das Zuführen des Wassers soll derart geregelt sein, daß die ablaufende Flüssigkeit etwa 14 % Aetheralkohol enthält. Aus dem ablaufenden Wasser wird Aetheralkohol abdestilliert.

i) Zelluloseazetatseide[1]).

Die Azetatseide wird erst in neuer Zeit fabrikmäßig hergestellt.

Die Ester der Zellulose, wie das Zelluloseazetat, liefern Fasern, welche in bezug auf Festigkeit den natürlichen Fasern nahe kommen, auch die Widerstandsfähigkeit in Wasser ist hervorragend.

Zur Gewinnung des Zelluloseazetats muß zuerst eine zweckmäßige Vorbehandlung der Zellulose erfolgen (D.R.P. 123121 und 137206). Die zunächst erhaltene Hydrozellulose wird mit Eisessig und Azetylchlorid behandelt und nach Zusatz von Schwefelsäure auf 65—70° C. erhitzt (Amer. Pat. 692497). Das entstandene Azetylprodukt fällt man mit Wasser (D.R.P. 118538, Franz. Pat. 319848 und 317007 und Zusatz 1425 der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer). Das Azetylprodukt von Fr. Bayer soll sich in Alkohol auch in Pyridin lösen und mit Kampfer zu zelluloidähnlichen, nicht feuergefährlichen Produkten verarbeiten lassen (Amer. Pat. 733729). Bei dem französischen Patent 316500 wird die Schwefelsäure durch Phosphorsäure vertreten und in dem französischen Patente 324862 durch ein Gemisch von Phenolsulfosäure und phenolsulfosaurem Natrium. Die Azetylierung der Zellulose mit Hilfe von Azetylchlorid und Zink oder Magnesiumsulfat in Nitrobenzollösung soll günstiger verlaufen, wenn Pyridin, Chinolin und ähnliche Substanzen zugegen sind. Die Temperatur, bei welcher die Zellulose angegriffen wird, liegt bei Zugabe der berechneten Menge Pyridin unterhalb 100° und läßt sich durch Anwendung eines Ueberschusses an Pyridin beliebig bis auf etwa 150° C. erhöhen (Zeitschr. f. ang. Chemie 1903; S. 285; D.R.P. 139669).

Der Azetylzelluloselösung können Oele zugesetzt werden, um die Elastizität der Fäden zu erhöhen. Die in einem geeigneten Mittel gelöste Azetylzellulose läßt man durch entsprechende Oeffnungen in eine die Azetylzellulose fällende und zur Erstarrung bringende Flüssigkeit eintreten. Lösungsmittel für Zelluloseazetat sind Essigsäure, Phenol, Chloroform. Als Fällungsmittel dienen Flüssigkeiten wie Weingeist, Benzol,

---

[1]) Dr. Ed. Thiele, Chem. Ztg. 1904, S. 717; Tollens, Kohlenhydrate II, 1895, S. 261; Dr. W. Massot, Zeitschr. f. ang. Chemie 1905, S. 1090.

Ligroin, die sich mit den Lösungsmitteln der Azetylzellulose vermischen lassen, ohne diese letztere zu lösen. Lederer (Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 269; D.R.P. 185151, Kl 12o) verwendet zur Abscheidung der azetylierten Zellulose Tetrachlorkohlenstoff. Dem Lösungsmittel des Zelluloseazetates können Farbstoffe, Gelatine, Terpentin, Kampfer, sowie Metallpulver zugesetzt werden. Azetylzellulose und Nitrozellulose lösen sich in Eisessig und Epichlorhydrin. Noch besser eignet sich als Lösungsmittel Nitromethan (Siedepunkt 101⁰), welches beständig und indifferent ist und geringe Brennbarkeit besitzt (Chem. Ztg. 1908, Repert. S. 534; E. Fischer, Schöneberg, D.R.P. 201907 vom 20. Januar 1907). Seines hohen Preises wegen dürfte es jedoch wenig in Betracht kommen.

Wird Zelluloseazetat mit Phenolen oder deren Derivaten bei 40—50⁰ geschmolzen, so erhält man zelluloidähnliche Massen (Lederer, D.R.P. 145106).

Um baumwollene Garne und Gewebe oberflächlich zu azetylieren, taucht man sie 10 Minuten lang in ein Gemisch von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure. Sie werden dann geschleudert und gewaschen. Baumwollgarne gehen dabei in roßhaarähnliche Produkte über (Franz. Pat. 320885). Zelluloseazetat ist das beste Isolationsmittel für elektrische Leitungen. Man benutzt es zum Umspinnen feiner Leitungsdrähte.

Dasselbe, sowie die daraus gewonnene Faser, kommt in bezug auf Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit und Festigkeit der Naturseide nahe.

Die Azetatseide wird im großen von den Fürst Henckel-Donnersmarkschen Werken in Sydowsaue bei Stettin hergestellt. Nach der Auffassung des Deutschen Patentamtes ist die Methode der Herstellung von Kunstseide aus Zelluloseazetat nicht patentfähig, da die Bildung von Fäden aus Azetylzellulose vollständig übereinstimmt mit der Herstellung von Chardonnetseide und im Prinzip ein wesentlich neues Moment nicht bieten soll.

Die Firma Knoll & Co. in Ludwigshafen fand, daß ganz geringe Mengen von Sulfinsäuren die Eigenschaft besitzen, die Azetylierung der Zellulose (Hydrozellulose, Oxyzellulose) in hohem Maße zu beschleunigen. Zur Herstellung der Azetate wird z. B. 1 Teil Zellulose in ein Gemenge von 5 Teilen Essigsäureanhydrid, 4 Teilen Eisessig und 0,1 Teil Benzolsulfinsäure eingetragen und die Mischung etwa 24 Stunden auf ungefähr 40⁰ erwärmt. Es bildet sich eine sehr zähflüssige klare Lösung, welche beim direkten Eindunsten Häute und Fäden von großer Festigkeit hinterläßt.

Nach den Untersuchungen von Douglas J. Law (Chem. Ztg. 1908, S. 365) hat stark überschüssiges Zinkchlorid einen günstigen Einfluß auf die Azetylierung. Er benützt 100 g Eisessig, in dem 30 g Zink-

chlorid gelöst sind, worauf zu der Lösung noch 100 g Essigsäureanhydrid zugesetzt werden. 1 Teil Baumwolle wird mit 5 Teilen dieser Lösung 36 Stunden lang auf 45° C. erhitzt. Die Zellulose geht völlig in Lösung. Die dabei entstandene Substanz, in bekannter Weise isoliert (Schütteln mit Wasser), erwies sich als reines Triazetat. Die tatsächlich reagierende Menge des Essigsäureanhydrids soll 80% der angewendeten Menge erreichen. Die dargestellten Azetate sind normale Zelluloseazetate. Die Ueberführung der Zellulose in Hydrozellulose wird vermieden.

Zur Bestimmung der Essigsäure wird das Triazetat in Chloroform gelöst, hieraus in Form dünner Häutchen gewonnen und mit halbnormaler alkoholischer Kalilauge verseift. Diese Methode gibt, wie Ost nachweist (Zeitschr. f. ang. Chemie 1906, S. 995) für den Prozentgehalt an Essigsäure viel zu hohe Resultate.

Zur Analyse von Propionsäure- (siehe S. 110) und Ameisensäureester der Zellulose hat R. G. Woodbridge jr. die Ester durch 14tägiges Stehen mit überschüssigem alkoh. Natron (23 g Na in 2 l 95%igem Alkohol) verseift (Chem. Zentralblatt 1909, S. 1216; vgl. S. 116). Die Société anonyme d'Explosifs et de Produits chimiques (Franz. Pat. 385 179) verwendet gleichfalls Chlorzink als Kondensationsmittel. Die Kondensation erfolgt bei Temperaturen unter 100° C., am besten zwischen 65 und 70°, um die nachteilige Wirkung des Chlorzinks auf die Zellulose abzuschwächen. Die entstehende Azetylzellulose ist in Chloroform unlöslich, aber löslich zum Teil in Azeton, Phenol, Kresol und Dichlorhydrin (Zeitschr. f. ang. Chemie 1909, S. 245). Zersetzende Wirkungen der Schwefelsäure bei den Zelluloseazetatkondensationen sind nach dem Franz. Pat. 385 180 durch Anwendung von Sulfoessigsäure zu vermeiden. Auch hier wird 65—70° C. als die günstigste Temperatur für den Reaktionsverlauf angegeben.

William H. Walker (Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 1186) erhält eine gleichmäßig zusammengesetzte Azetylzellulose ohne Strukturveränderung des Ausgangsmaterials.

100 Teile stark gebleichtes Baumwollenvorgespinst werden in ein Gemisch von 400 Teilen Eisessig und 20 Teilen Benzolsulfonsäure getaucht. Nach erfolgter Durchtränkung wird abgepreßt, bis die nasse Baumwolle nur noch 200 Teile Eisessig und 10 Teile Benzolsulfonsäure enthält und für 12 Stunden bei 15—20° C. stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird sie 8 Stunden lang in ein Gemisch von 300 Teilen Essigsäureanhydrid und 1200 Teilen Benzol gebracht. Dann wird geschleudert, gewaschen und getrocknet. Die Hydrolyse mit Benzolsulfonsäure liefert ein Produkt der Formel $(C_6H_{10}O_5)_8H_2O$. Knövenagel (Chem. Ztg. 1908, S. 810) hat beobachtet, daß durch Azetylierung der Zellulose bei Gegenwart von Schwefelsäure bei zu langer Einwirkung

des Azetylierungsgemisches Lösungen von Azetylzellulose erhalten werden, die nach Tagen oder Wochen einer erheblichen Veränderung unterliegen. Aeußerlich kennzeichnet sich das dadurch, daß die zuerst zähen Lösungen dünnflüssig werden. Arbeitet man dagegen bei Gegenwart organischer Salze, besonders der Sulfite und Sulfate, auch z. B. Eisensulfat eignet sich dazu, so erhält man viskose, direkt verspinnbare Lösungen von ausgezeichneter Haltbarkeit. Auch Ammonsulfat und Diäthylaminsulfat eignen sich hierfür.

Nach den Patenten der Firma Knoll & Co., Ludwigshafen (D.R.P. 196730 u. 201910), kann man die schädliche Nachwirkung der Schwefelsäure und anderer bei der Darstellung von Azetylzellulose verwandter Kontaktsubstanzen mit schädlicher Säurenachwirkung dadurch beseitigen, daß man dem Azetylierungsgemisch gleich nach der Azetylierung starke Basen oder deren Salze mit schwachen Säuren zusetzt. Auch Nitrate sind geeignet, die erwähnte Wirkung hervorzurufen. Die hierbei freiwerdende Salpetersäure verbessert infolge ihrer bleichenden Wirkung das Aussehen des Produktes und erhöht ihren Wert. Die gewonnenen Lösungen bleiben monatelang unverändert und eignen sich gut zur unmittelbaren Verarbeitung auf Fäden, Films, Zelluloid u. dgl. Man kann z. B. 0,2 Teile fein gepulvertes Ammoniumnitrat auf 1 Teil Zellulose verwenden (Chem. Ztg. 1908, Repert. S. 526). 1 Teil Zellulose wird in 4 Teilen Essigsäureanhydrid, 4 Teilen Eisessig und 0,1 Teil Schwefelsäure bei Zimmertemperatur gelöst. In diese Lösung wird, so lange sie sich noch in einem gleichmäßig dickflüssigen Zustande befindet, die zur Abstumpfung der Schwefelsäure erforderliche Menge, z. B. 0,2 Teile gepulvertes Ammoniumnitrat unter Umrühren und gelindem Erwärmen eingetragen. Die Lösung wird nötigenfalls filtriert und kann dann ohne Waschung unmittelbar auf Fäden, Films und Zelluloidmassen verarbeitet werden (Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 2333).

Nach dem D.R.P. 203178, Kl. 12o vom 31. Januar 1906 derselben Firma sind alle Salze starker Säuren mit verhältnismäßig schwächeren Basen brauchbar. Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Zellulose bei Gegenwart dieser Salze und Chlorzink erfolgt bei Temperaturen unterhalb des Siedepunktes des Essigsäureanhydrids (Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 2426 und 1909, S. 656).

Um die zerstörende Nachwirkung durch die Säuren zu vermeiden, wird von derselben Firma (Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 2233; D.R.P. 201233, Kl. 12o) die Darstellung von Zelluloseestern durch Einwirkung von Säureanhydriden in Gegenwart von flüchtigen einbasischen Mineralsäuren unter Erwärmen durchgeführt.

Von der Behandlung der Zellulose mit mit Salzsäuregas gesättigtem Eisensäureanhydrid ist das Verfahren verschieden, weil sich bei dem

älteren Verfahren Chlorazetylderivate bilden, während bei dem vorliegen
Verfahren die Säuren lediglich als Kontaktmittel wirken.

Während wir es bei der Chardonnetseide, der Glanzstoffseide und
Viskoseseide mit regenerierten Formen von Zellulose zu tun haben, li
bei der Azetatseide im fertigen Faden der Essigsäureester der Zellul
vor, welcher in Wasser unlöslich ist. Er ist gegen Wasser widerstan
fähig, was man von den übrigen Kunstseiden nur mit starker Einschr
kung behaupten kann. Nitrozellulose-, Kupferoxydammoniak- und V
koseseide — an und für sich schon weniger fest als Naturseide
verlieren die geringe Festigkeit zum weitaus größten Teile im feuch
Zustande, ein schwerwiegender Uebelstand schon bei der Färbung, n
mehr bei etwaiger Verwendung zu Geweben, die mit Wasser oder feuch
Luft in Berührung kommen. Die Azetatseide leidet nicht unter
Einwirkung der Feuchtigkeit. Die Färbeschwierigkeiten, die sich
fänglich ergaben, da wässerige Farblösungen nicht eindringen, sind du
Quellungsmittel überwunden.

Bei der Herstellung hat die Verwendung von Essigsäureanhyd
und etwas Schwefelsäure geringe Haltbarkeit der Lösungen des Acetl
zur Folge, dann verursacht sie auch allmähliches Brüchigwerden et
hergestellter Fäden oder Films. Diese Schwierigkeiten sind auf mann
faltige Weise behoben worden, wie oben angegeben. Ersatz der Schwe
säure durch Benzolsulfinsäure, Zusatz von Neutralsalzen und alkali
reagierenden Salzen. Diese Mittel sollen die schädliche Hydrolyse z
Stillstand bringen, weiteren Abbau des Zellulosemoleküls und V
schlechterung der physikalischen Eigenschaften verhüten. Im Aze
und Essigäther hat man brauchbare Lösungsmittel gefunden (Schwal
Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 2404).

Leonhard Lederer, Sulzbach, Oberpfalz (D.R.P. Nr. 2107
Kl. 29b vom 1. August 1906 [8. Juni 1909], Chem. Zentralblatt 191
S. 247), fand, daß zur Herstellung von Zellulosefäden die im Pat. 179
beschriebenen, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid oder Azet
chlorid auf die Nitroderivate der Zellulose erhaltenen azetylierten Nit
zellulosen sich besonders gut eignen und den Nitro- und Azetylzellulos
wesentlich überlegen sind. Die aus diesen azetylierten Nitrozellulos
hergestellten Fäden haben hohen Glanz und große Festigkeit; sie brenn
weit ruhiger ab als die aus Nitrozellulose gewonnenen Fäden und lass
sich auch weit leichter denitrieren. Sie nehmen ganz besonders lei
ohne jede Vorbehandlung Farbstoffe auf. Um Fäden zu erzeugen, lä
man ihre aus feiner Oeffnung austretende Lösung entweder in
heißer Luft erfüllte Räume oder in Fällungsmittel treten. Die Fäd
werden darauf behufs Denitrierung mit Schwefelalkalien, Kupferchlo
oder dgl. behandelt. Man kann die Produkte endlich durch Behand

mit Alkalien oder Schwefelsäure teilweise oder völlig entazetylieren, wobei man schließlich zu reiner Zelluloseseide gelangt.

Die Schwierigkeiten beim Färben der Gespinste aus Azetylzellulosen tragen wohl nicht zum geringen Teile mit die Schuld an den Hindernissen, welche der Einführung in die Praxis im Wege stehen. Man hat die Azetatseide in alkoholischer Lösung gefärbt. Nach dem D.R.P. 198008 werden Kunstfäden aus Azetylzellulose 3 Stunden lang in einer 2%igen wässerigen Anilinlösung belassen, kurz mit Wasser gespült und etwa 3 Minuten in einer 2%igen Nitritlösung diazotiert. Auf den so behandelten Fäden erhält man mit Anilin Anilingelb, mit β-Naphtholnatriumlösung Sudan I, mit Kaliumbichromat Anilinschwarz. In analoger Weise lassen sich Färbungen mit *p*-Nitranilin, Amidoazobenzol, α- und β-Naphthylamin usw. herstellen.

Daß sich Azetylzellulose nach geeigneter Vorbehandluug mit Alkohol genau wie andere Gespinstfasern färben läßt, wurde von Knövenagel gezeigt.

Nach dem Verfahren von Knoll & Co. in Ludwigshafen (D.R.P. 199559) läßt man die Ware in 50%igem, wässerigem Alkohol etwa 12 Stunden lang bei Zimmertemperatur verweilen. Zu gleichem Zweck eignet sich auch ein Bad aus verdünntem Eisessig. Das Färben läßt sich alsdann in rein wässeriger Lösung durchführen (Zeitschr. f. ang. Chemie 1909, S. 246).

Zur Erzeugung eines dampf- und wasserechten Seidenglanzes (D.R.P. 198480, J. P. Bemberg) überzieht man die Gewebe zunächst mit gewöhnlichem Preßglanz und bedruckt alsdann die ganze Fläche oder stellenweise mit groben oder mikroskopisch feinen Mustern mit einer Lösung von Zelluloseazetat in Chloroform oder Phenol. Zu gleichem Zweck kann auch Nitrozellulose in Azeton gelöst unter Zusatz von Fetten usw. benutzt werden.

Um seidenglänzende schwarze oder tiefblaue Waren herzustellen, färbt man die Gewebe grau oder hellblau und bedruckt sie dann mit einer Fettmasse, der in Wasser unlösliche, jedoch in Fett oder besonderen Lösungsmitteln lösliche schwarze Farbstoffe, wie Indulin, Nigrosin usw., zugesetzt sind.

k) Glanzstoff oder Paulyseide [1]).

Dr. Pauly in Gladbach hatte ein deutsches Patent zur Herstellung von Kunstseide aus in Kupferoxydammoniak gelöster Zellulose erhalten. Es entspricht dem Inhalt nach dem französischen Patent von Despeissis vom Jahre 1890. Diese Kunstseide wird in den „Vereinigten Glanzstoff-

[1]) Dr. Lehner, Zeitschr. f. ang. Chem. 1906, S. 1588; Dr. Massot, Zeitschr. f. ang. Chemie 1905, S. 1090.

fabriken" zu Oberbruch bei Aachen und Niedermorschweiler bei Mülhausen hergestellt.

Die zur Herstellung erforderliche Baumwolle bedarf einer Vorbehandlung, damit sie sich leichter in Kupferoxydammoniak löst.

Abgekochte Baumwolle wird mit einer schwachen, höchstens 2 g aktives Chlor im Liter enthaltenden Bleichflüssigkeit 2—4 Stunden behandelt und hierauf während einer Stunde mit konzentrierter Natronlauge bei niederer Temperatur merzerisiert. Dann wird gewaschen, geschleudert und ohne zu trocknen in Kupferoxydammoniak gelöst (Zus.Pat. vom 23. Sept. 1899 zum Franz. Pat. 290 405 Consortium Mulhousien pour la fabrication de fils brillants; vgl. auch Franz. Pat. 286 925, 286 692, 292 989; Chem. Ztg. 1900, S. 629).

Nach dem Franz. Pat. 345 687 gewinnt man eine für die Kunstseidefabrikation geeignete Zellulose, wenn man 100 kg Baumwolle mit einer Lösung von 30 kg Soda und 50 kg Aetznatron in 1000 l Wasser in geschlossenen Gefäßen behandelt. Die Baumwolle wird schichtenweise auf perforierten Blechen aufgestapelt und die Lauge bei einer Temperatur von 119° C. und einem Druck von $^1/_2$ Atmosphäre mittels einer Pumpe kontinuierlich hindurchgetrieben. Die Einwirkung dauert etwa 4 Stunden. So behandelte Baumwolle oder Zellulose löst sich bis zu 8—10 % im Laufe von 24 Stunden in der Kälte in Kupferoxydammoniak oder in Chlorzink.

Die Zellulose ist als ein Alkohol anzusehen, der mit Metalloxyden sog. Alkoholate bildet. Die Kupfersalze bilden mit Ammoniak wasserlösliche Salze, sog. Kupraminbasen. Durch Säuren wird die so an Kupfer gebundene, in Lösung befindliche Zellulose wieder abgeschieden. Auf diesem Verhalten beruht die Erzeugung der Glanzstofffäden. Sie sind in chemischer Beziehung genau die gleichen wie die aus denitrierter Zellulose hergestellten, nämlich reine Zellulose. Die Kupferoxydammoniaklösung nimmt um so mehr Zellulose auf, je mehr Kupferoxyd sie gelöst enthält. In den meisten Fällen genügt eine 8—9%ige Zelluloselösung. Zur Darstellung der seidenglänzenden Fäden läßt man diese Lösung mittels Druckluft durch feine Oeffnungen von etwa 0,05—0,5 mm Durchmesser in verdünnte Säure austreten, welche die Lösung zersetzt und die Zellulose koaguliert. Die Ausscheidung dieser Zellulosefäden aus ihrer Kupferoxydammoniaklösung kann auch, anstatt durch Säure, durch Aetzalkalien erfolgen, z. B. durch ein Bad, bestehend aus 32 Teilen Aetznatron, 8 Teilen Glukose, 100 Teilen Wasser, welches auf 60—70° C. erwärmt ist (Brit. Pat. 27707 vom 16. Dez. 1907; Zeitschr. f. ang. Chemie 1909, S. 174).

Um die Lösungswärme zu verringern und eine homogene Zelluloselösung zu erzielen, hat J. P. Bemberg-Barmen (D.R.P. 174508 und Zusatz zu dem D.R.P. 162866; Zeitschr. f. ang. Chemie 1907, S. 439) das

Zellulosematerial anstatt mit metallischem Kupfer mit Kupferhydroxydul gemischt, der Einwirkung von Ammoniak, Luft und einer noch keine Lösung der Zellulose herbeiführenden Menge Wasser ausgesetzt. 10 Teile feuchtes gemahlenes Halbzeug werden mit 17 Teilen Kupfersulfat (oder die gleiche Kupfermenge enthaltenden Abfallflüssigkeit) vermengt. Durch Erwärmen und Zusatz der nötigen Menge Traubenzucker und Natronlauge und durch fortwährendes Rühren wird Kupferhydroxydul gefällt. Das gelbbraune Gemisch wird gewaschen und auf 40 Gewichtsteile abgepreßt. Die zerkleinerte oder zu Papier geformte Masse wird im geschlossenen Raum auf Netzen oder aufgehängt Ammoniakdämpfen ausgesetzt.

Wird die Zellulose in kupferarme Natronkupferlösung eingebracht, so entsteht Kupferalkalizellulose, die sich durch Auswaschen mit Natronlauge von der anhaftenden Kupferlauge befreien läßt. Sie wird von verdünnter Ammoniakflüssigkeit nicht angegriffen, dagegen von einem Ueberschuß konzentrierten Ammoniaks leicht gelöst und beim Zusatz von Lauge wieder ausgefällt.

Man läßt Kupferammonzelluloselösungen aus feinen Oeffnungen in ein Laugenbad austreten. Bei der Einwirkung verdünnter Säure auf die so erhaltenen Fäden erfolgt in wenigen Augenblicken unter Entfärbung die Rückbildung der Zellulose.

Bonzot (Compt. r. d. Acad. d. sciences 1902) hat nachgewiesen, daß das Kupferoxydammoniak mit seinen stark basischen Eigenschaften Ammoniak und Kalk aus seinen Salzen zu verdrängen vermag und sich ebenso stark basisch erweist als Kaliumhydroxyd.

Geo L. Schaefer und Aug. Schaefer (U.S.Pat. 884208 vom 7. April 1908; Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 2427) unterwerfen Kupferspäne in einem Turm der Einwirkung von Ammoniakwasser und einem Luft- oder Sauerstoffstrom. Eine brauchbare Lösung soll 40—50 g Kupfer in 1 l 8—12%iger Ammoniakflüssigkeit enthalten. 1 Teil Zellulose löst sich unter beständigem Rühren in 7—9 Stunden in dieser ammoniakalischen Kupferlösung. Die Temperatur ist dabei beständig unter 1° C. zu halten. Die Zelluloselösung soll sich leicht zu Fäden verarbeiten lassen (Zeitschr. f. ang. Chemie 1909, S. 656).

An Stelle einer ammoniakalischen Lösung von Kupferoxyd kann letzteres in Alkylaminen aufgelöst werden. Die gereinigte Zellulose wird mit heißem Wasser angefeuchtet, mit starker Aetznatronlauge durchgerührt und stark gepreßt. Sobald die Merzerisation vollständig genug ist, setzt man der Masse gepulvertes Kupfervitriol zu und preßt nochmals. Das zerkleinerte Preßgut wird mit einer Lösung von Monomethylamin behandelt. Nachdem die Zellulose zunächst eine gallertartige Beschaffenheit angenommen hat, löst sie sich auf.

Um Gewebe wasserdicht zu machen, wird Kupferoxydammoniak benutzt (Zeitschr. f. ang. Chemie 1907, S. 489).

Das Gewebe wird mittels einer besonders konstruierten Maschine durch eine Kupferoxydammoniaklösung gezogen, so daß die Ware nur kurze Zeit in der Lösung bleibt, dann ausgepreßt und gleich getrocknet wird. Sie überzieht sich mit einer Schicht von grüner Farbe, welche die Gewebe fäulniswidrig und wasserdicht macht. Zur Verdickung der Kupferoxydammoniaklösung macht man, namentlich um geringere Waren völlig wasserdicht zu bekommen, Zusätze von Zellulose.

Um bei der Herstellung von künstlichem Roßhaar und Kunstseide die Zellulosefäden aus ihrer Kupferoxydammoniaklösung auszuscheiden, werden verschiedenartige Fällungsmittel benutzt. Außer verdünnten Säuren und Natronlauge von 38° Bé. können Salzlösungen benutzt werden, z. B.

30 kg Kochsalz,
6 „ Aetznatron

in 100 l Wasser gelöst, oder

6 kg kalzinierte Soda,
3 „ Kalk

mit 100 l Wasser gekocht, 30 kg Chlorkalzium zugesetzt und filtriert (Chem. Ztg. 1908, Repert. S. 220).

Die durch direkte Einführung der Lösung in Säuren erhaltenen Fäden haben nur geringe Festigkeit. Nach dem Patent von E. Crumière in Paris (201915, Kl. 39b, vom 11. Juni 1907) werden die Fäden, Blätter oder Häutchen vor der Behandlung mit Säure einer Trocknung unterworfen (Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 2334).

Die Vereinigten Glanzstofffabriken Elberfeld (Brit. Pat. 27707 vom 16. Dez. 1907; Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 2426) setzen der konzentrierten Natronlauge, welche zur Koagulation der Kupferzelluloseammoniaklösungen dient, Glukose, Saccharose oder Laktose oder Glyzerin zu. Z. B. die Kupferzelluloseammoniaklösung wird durch Kapillarröhrchen in ein Gemisch von 32 Teilen Aetznatron, 8 Teilen Saccharose und 100 Teilen Wasser einlaufen gelassen. Die Fällflüssigkeit färbt sich rasch ziegelrot durch abgeschiedenes Kupferoxydul, wodurch abgerissene Fäden leicht sichtbar werden. Die Fäden werden in üblicher Weise gewaschen, unter Spannung getrocknet und das Kupfer durch verdünnte Schwefelsäure entfernt.

M. Waddel-New York und S. W. Petit-Philadelphia (D.R.P. 204215 vom 12. März 1907; Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 2557) benutzen Wickelringe, auf welche die aus Zellulose oder ähnlichen Stoffen erzeugten Fäden aufgewunden werden. Diese Ringe erhalten ihren Antrieb am Umfange und sind von so großem Durchmesser, daß auch bei konstanter Umdrehungsgeschwindigkeit der Faden in den aufeinander-

folgenden Lagen nicht wesentlich ausgereckt, also im Durchmesser nicht verdünnt wird. Weiter tauchen die Wickelringe in die Fixierflüssigkeit ein, so daß der aufgewundene Faden fortlaufend mit der Flüssigkeit in Berührung bleibt und daher gegen Zusammenkleben mit den folgenden Fadenlagen geschützt ist.

Ph. Friedrich-Charlottenburg (Chem. Ztg. 1909, Repert. S. 164) fand, daß wässerige Lösungen der Alkalichloride die Zelluloselösungen schnell koagulieren, wenn man ihnen geringe Mengen Alkalihydroxyd zusetzt. Die so erhaltenen Zellulosefäden sind sehr elastisch und schon vor dem Trocknen sehr fest, auch glasartig durchsichtig und von hohem Glanz. Das Fällbad kann z. B. aus 100 l Wasser, 25 kg Chlornatrium und 4,5 kg Natriumhydrat bestehen, wobei das Bad erwärmt verwendet wird. Der Zellulosestrahl erstarrt sofort nach seinem Eintritt in das Bad.

Zur Herstellung beständiger Lösungen löst man 400 g Kupfersulfat in 1500 ccm Wasser, versetzt mit 240 ccm Lauge (38° Bé.), welche mit 1000 ccm Wasser verdünnt ist, und gibt schließlich 20 g Dextrin hinzu. In diese Mischung trägt man 200 g Baumwollfäden ein, trennt in der Filterpresse die Masse von der glaubersalzhaltigen Lauge und bringt den Rückstand mit 1000 ccm Ammoniak in Lösung (Franz. Pat. 404372 vom 24. Juni 1909; Chem. Ztg. 1910, Repert. S. 23).

Bei der Herstellung von Fäden aus konzentrierten Kupferoxydammoniak-Zelluloselösungen mittels langsam wirkender Fällmittel und nachträglicher Streckung der Fäden kleben die Fäden häufig aneinander und liefern daher ein hartes, wenig glänzendes Produkt. Dieser Mangel läßt sich beseitigen und ein weicher, glänzender Faden erzielen, indem man die Ausfällung und Streckung in einer alkalisch reagierenden, langsam wirkenden Fällflüssigkeit vornimmt (Dr. Thiele-Brüssel und Société Générale de la Soie artificielle, Linkmeyer-Brüssel, Oesterr. Pat. 37119 vom 15. Juli 1908; Zeitschr. f. ang. Chemie 1909, S. 1423).

Die praktische Ausführung des Verfahrens soll in folgender Weise erfolgen:

Zunächst läßt man konzentrierte Kupferoxydulammoniak-Zelluloselösungen aus verhältnismäßig weiten (ca. 0,5 mm) Oeffnungen in bekannter Weise (mittels Druckluft) in reines oder mit wenig Säure oder Alkali versetztes Wasser austreten, streckt die gebildeten Fäden durch schnelles Aufwickeln auf eine Walze oder Herabfallenlassen der Fäden durch eine hohe Schicht der Fällflüssigkeit. Alsdann zieht man die Fäden durch kalte Natronlauge von 33° Bé. oder durch etwas verdünntere heiße Lauge und säuert sie entweder sofort oder beim Aufwickeln ab.

B. Bilitt (Chem. Ztg. 1910, Repert. S. 23; Zeitschr. f. ang. Chemie 1910, S. 144) beschreibt das Verfahren der Compagnie de la Soie artificielle Parisienne zu Givet.

Man läßt NH_3 auf Kupferdrehspäne bei Anwesenheit von Luft und Milchsäure einwirken. Zur Präparation der Zellulose wird Baumwolle erst durch schwache Lauge entfettet, dann mit 1,5%iger Chlorkalkmilch gebleicht und in Hydrozellulose übergeführt, indem man 100 kg zu 1000 l einer Lösung setzt, die 30 kg kohlensaures Natron und 50 kg kaustische Soda enthält. Das Ganze wird unter Druck von 2,5 Atmosphären 3½ Stunden gekocht. Die erhaltene Hydrozellulose wird gewaschen, an der Luft getrocknet und in Kupferammonium gelöst, indem man im Mischapparat 7—8 kg präparierte Hydrozellulose mit 100 l Kupferammoniumlösung mischt. Die Zellulose erfährt dabei zuerst in der Lauge eine Kontraktion von 40—60%, gleichzeitig nach Hoehnel und Kitredge Vergrößerung des Durchmessers bis zum 6fachen und löst sich ohne nennenswerte Oxydation. Die Lösung ist beendet, wenn sich Fäden ziehen lassen. Man bringt die Lösung dann durch Filterpressen und läßt sie darauf mehrere Tage in großen Behältern ruhig stehen. Dann folgt das Spinnen, das hier in gleicher Weise wie bei allen künstlichen Seiden erfolgt.

Bei dem Verfahren von Dr. G. Guadagni-Fivizzano in Italien (D.R.P. 216669 vom 18. Jan. 1908; Chem. Ztg. 1910, Repert. S. 23) wird die bekannte Tatsache benutzt, daß die Auflösung von Zellulose in Kupferoxydammoniak durch Temperaturerniedrigung begünstigt wird. Die mehrmals gewaschene, mit Wasser getränkte Zellulose wird über dem Kupferoxydammoniak, der Schweizerschen Lösung, gelagert. Die Lösung enthält ungelöstes Kupferhydroxyd, wodurch die Löslichkeit der Zellulose verstärkt wird. Durch die Lösung wird Luft geblasen, die ihr einen Teil ihres Ammoniaks in Gasform entzieht. Der mit Ammoniakgas beladene Luftstrom dringt nun in die oberhalb der Lösung liegende feuchte Zellulose ein und sättigt das dieser anhängende Wasser mit Ammoniak, während die von Ammoniak befreite Luft aus dem Behälter entweicht. Durch die Entwicklung von Ammoniak aus der Lösung wird diese einer Abkühlung unterworfen, die zum guten Verlauf der Reaktion erforderlich ist. Das Durchlüften der Zellulose bewirkt auch eine Abkühlung der Zellulose, die ihre spätere Auflösung erheblich beschleunigt.

Nach dem Franz. Pat. 405571 vom 29. Juli 1909 der Rheinischen Kunstseide Akt.-Ges. (Chem. Ztg. 1910, Repert. S. 75) werden zur Darstellung von Zelluloselösungen Kupfersalze (1—3 Teile) in fester, trockener Form mit Alkalilauge (2—4 Teile Natronlauge von 21° Bé.) mit 5 bis 15 Teilen wässerigem Ammoniak übergossen. Man trägt nun Zellulose ein, nachdem die Kupferlösung am besten auf 0° abgekühlt war.

Zur Bestimmung der Zellulose in Kupferoxydammoniaklösungen (E. Berl und A. G. Innes; Chem. Ztg. 1909, Repert. S. 323) bringt man eine kleine Probe der Lösung in das nebenstehend abgebildete Kölbchen von etwa 30 ccm Inhalt, vertreibt das Ammoniak durch Er-

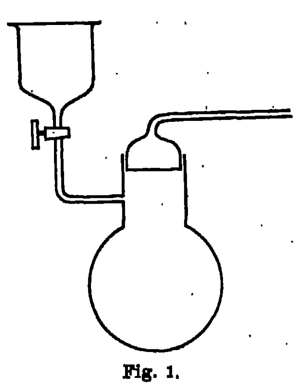


Fig. 1.

wärmen auf dem Wasserbade, läßt Phosphorsäure zufließen, erwärmt im Vakuum, verbindet das Kölbchen mit einer Buntebürette, evakuiert den Apparat und läßt aus dem Becher 5—6 ccm gesättigte Chromsäurelösung einfließen. Nach Beendigung der Reaktion läßt man noch 5 bis 6 ccm dickflüssige Phosphorsäure eintreten und erhitzt 5—10 Minuten, um die Verbrennung vollständig zu machen, die auch noch durch etwas Quecksilber erleichtert werden kann. Nach Beendigung der Verbrennung treibt man das im Kolben vorhandene Gas mittels heißen Wassers in die Bürette und bestimmt die gebildete Kohlensäure durch Absorption mit konzentrierter Natronlauge als Volumdifferenz (Ber. 1909, S. 1305).

l) Viskose [1]).

Die Viskose ist von Croß und Bevan entdeckt. Sie ist das Natriumsalz des Zellulosexanthogenats. Man erhält sie dadurch, daß Zellulose (Sulfit- oder Natronzellstoff) mit Natronlauge hehandelt und hierauf Schwefelkohlenstoffdämpfen ausgesetzt wird. Mit Wasser gibt diese Verbindung einen schleimigen zähen Sirup. Wird die Viskoselösung in Chlorammoniumlösung gespritzt, so gerinnt sie zu einem weichen Faden, der dem Zellstofffaden des Glanzstoffes physikalisch sowohl als chemisch gleichkommt.

Die Formel der Viskose wird unter Zugrundelegung derjenigen der Zellulose mit

$$C_6H_{10}O_5 \text{ zu } C_6H_9O_5CSSNa$$

angegeben. Stearn (Journ. Soc. Dyers and Colour. 1903, S. 230) glaubte feststellen zu können, daß beim Stehen der alkalischen Viskoselösung eine allmähliche Polymerisation stattfindet. Von den drei unter diesen Umständen entstehenden Produkten ist die Lösung desjenigen von der Formel $C_{24}H_{39}O_{20}CSSNa$ in Alkalien für die Herstellung künstlicher Seide besonders geeignet.

Der Vorteil liegt in dem schnelleren Reifen der Viskose, welches bei dem sonst üblichen Lagern der Viskose bei gewöhnlicher Temperatur erst im Laufe von 6—7 Tagen vor sich geht und nicht ganz ohne Veränderung verlaufen soll. Die Rohviskose ist eine bräunlich bis gelblich gefärbte Masse. Zu ihrer Reinigung und Entfärbung läßt man nach

[1]) Ferenczi, Zeitschr. f. ang. Chemie 1899, S. 11; Dr. Lehner, Zeitschr. f. ang. Chemie 1906, S. 1584; Dr. Massot, Zeitschr. f. ang. Chemie 1905, S. 1091; Dr. Thiele, Chem. Ztg. 1904, S. 718.

dem englischen Patente 3592 Essigsäure, Milchsäure, Ameisensäure oder Salizylsäure im Ueberschuß einwirken. Diese veranlassen keine Zersetzung, wohl aber eine Ausfällung des Zellulosexanthogenats, welches nun mit Kochsalz oder Alkohol gewaschen werden kann.

Das durch Erwärmen der Rohviskose bei 40—50° C. erhaltene Koagulationsprodukt kann gereinigt werden durch Zerkleinern dieser Masse, welche mit Salzlösungen gewaschen und dann in Natronlauge wieder gelöst wird (Franz. Pat. 334636 mit Zusatz-Pat. 2445).

Die Abscheidung farbloser Viskose nach Verwendung von Pottasche oder Sodalauge an Stelle von Natronlauge zum Auflösen der Viskose hat keinen Erfolg gehabt.

Werden die Viskosefäden, welche mittels Pressung der Zellstofflösung durch äußerst enge Düsen erhalten sind[1]), mit Hilfe von Ammoniumsalzen (Ammonsulfat) ausgefällt, so treten die Alkalisulfide der Viskose mit diesen in Reaktion und veranlassen die Bildung von Ammoniumsulfid und Ammoniumsulfhydrat. Diese verursachen eine gewisse Klebrigkeit der Fäden, welche sich beim Verspinnen sehr unangenehm zu erkennen gibt. Zur Beseitigung dieses Uebelstandes läßt man die aus dem Ammoniumsalzbad (Chlorammonium oder Ammoniumsulfat) austretenden Fäden vor dem Verspinnen die Lösung eines Metallsalzes durchlaufen, welches mit Alkalisulfiden oder Hydrosulfiden unter Bildung eines unlöslichen Metallsulfids reagiert. Hierzu eignet sich eine 10%ige Lösung von Ferrosulfat. Dadurch wird der größte Teil des in Sulfidform vorhandenen Schwefels als Eisensulfid auf dem Faden selbst gefällt.

Das Metallsulfid umgibt die Fäden als Ueberzug und ermöglicht das Verspinnen ohne Zusammenkleben. Nach völliger Erstarrung der Fäden läßt sich der Sulfidniederschlag durch verdünnte Säuren entfernen. Außer Eisensulfat kann auch Zink- oder Mangansulfat verwendet werden. Diese Metallsalze lassen sich auch direkt den Ammoniumsalzbädern zusetzen.

Als Rohstoff für die Viskoseherstellung werden im Großbetriebe verwandt: gereinigte, d. h. gekochte und gebleichte Baumwollabfälle, Lumpenhalbstoff, wie ihn die Papierfabriken aus baumwollenen und leinenen Lumpen herstellen, Holzstoff (Natronzellulose und Bisulfitzellulose) und holzschlifffreie Papierabfälle.

Die zwei letztgenannten Rohstoffe werden hauptsächlich zu Viskose für Leimen von Papier verwendet, wobei es nicht auf die Bildung vollkommener, von Fäserchen freier Viskoselösung ankommt.

Diese Stoffe müssen mit Natronlauge möglichst innig gemischt werden, was nur dann erreicht werden kann, wenn die einzelnen Fasern

---

[1]) Verfahren von Stearn. Koagulation durch Ammonsulfat. Verfahren von Müller. Verwendung von Bisulfat (Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 1733).

länger als 1—2 mm sind und das Halbzeug nicht mehr als 50 % tigkeit enthält. Die Zerkleinerung der Fasern erfolgt auf trockenem iassem Wege.

e trockene Zerkleinerung wird jetzt wenig angewendet und ge-t mit besonderen Maschinen. Das nasse Verfahren erfolgt im ider. Die Grundmesser sind so gestellt, daß der Stoff so viel als ch zerschnitten und kurzfaserig wird.

e Entfernung der Feuchtigkeit bis auf den zulässigen Wassergehalt 0 % erfolgt durch Pressen oder Zentrifugieren [1]).

e Natronzellulose gewinnt man durch Einwirkung von Aetznatron illulose. Man gelangt zu dem Körper $C_6H_{10}O_5NaOH$, welcher sich chwefelkohlenstoff in Alkalizellulosexanthogenat umsetzt:

$$C_6H_{10}O_5NaOH + CS_2 = CS\begin{matrix}\diagup O—C_6H_9O_4 \\ \diagdown SNa\end{matrix} + H_2O.$$

'aktisch bedarf man für 1 Zellulosemolekül 2 Molekül Aetznatron, lekül Schwefelkohlenstoff und 30—40 Molekül Wasser. Das so imene Natriumzellulosexanthogenat ist in Wasser löslich. Die Bin-des zweiten Moleküls der Natronlauge angenommen, würde sich ormel des entstandenen Xanthats wie folgt darstellen:

$$CS\begin{matrix}\diagup O—C_6H_9O_4—NaOH \\ \diagdown SNa.\end{matrix}$$

as Zellulosexanthogenat löst sich in Wasser, aber es zersetzt sich er Verdünnung der Lösung, die Zellulose fällt aus. Es existiert ganze Menge von Xanthogenzellulosen sehr verschiedener Art. Die sungen von Zellulose variieren stets in ihrer Zusammensetzung tzer, Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 1731).

erstellung des Alkalizellstoffs.

er zerkleinerte Zellstoff wird mittels starker Natronlauge in Alkali-off umgewandelt. Auf 2 Teile trockenen Zellstoffs nimmt man il festes Aetznatron und 4—6 Teile Wasser. Die Mischung enthält ach in 100 Teilen

25—33	Teile	Zellstoff trocken,
12,5—16	„	Aetznatron,
62—51	„	Wasser.

er feuchte Zellstoff wird zunächst für sich allein einige Minuten inem Kollergang bearbeitet und dadurch aufgelockert, dann läßt die Lösung von Aetznatron in Wasser so langsam hinzufließen, daß

[1]) Siehe auch Beltzer, Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 1734.

Schleifen oder Rutschen der Läufersteine vermieden wird. Bei Verwendung des Kollerganges wird die beste Durchmischung erreicht, wenn die Masse nicht zu flüssig ist. Bei Zugabe des Alkalis spielt sich der als Merzerisierung bekannte Vorgang ab, was sich durch starke Quellung des Zellstoffs und gelinde Temperaturerhöhung kenntlich macht. Die Masse nimmt das Aussehen von Brotkrumen an, ihr erheblicher Wassergehalt macht sich nicht durch Feuchtigkeit bemerkbar. Es empfiehlt sich, den Brei durch ein Sieb von 6 mm Maschenweite zu drücken, um Klumpenbildung zu vermeiden.

Man kann auch den Zellstoff mit etwa 10 Teilen 15—18%iger Natronlauge vermengen. Den Ueberschuß der Lauge läßt man nach einigen Minuten abtropfen und entfernt den Rest durch Zentrifugieren. Bei diesem Verfahren findet ein gewisses Zusammenbacken statt, der Alkalizellstoff muß daher in einem Kollergang oder einer anderen Zerkleinerungsmaschine zerteilt werden. Zuweilen genügt auch das Durchdrücken durch ein Sieb.

Da das Alkali aus der Luft begierig Kohlensäure anzieht, so muß die Herstellung des Alkalizellstoffs so rasch wie möglich und die Aufbewahrung in dicht verschlossenen Gefäßen erfolgen.

Im Alkalizellstoff soll der Gehalt an Natriumkarbonat $^1/_{20}$ des Gesamtgehalts an Natron nicht übersteigen. Zur Bestimmung desselben wird eine Probe Alkalizellstoff unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator mit Normalsäure titriert, nach dem Verschwinden der roten Farbe Methylorange zugesetzt und mit Normalsäure bis zum Farbenumschlag weiter titriert. Aus dem Gesamtverbrauch an Normalsäure ergibt sich der Gesamtgehalt an Natron, aus dem Unterschied der Anzeigen beider Indikatoren multipliziert mit 2 der Gehalt an Natriumkarbonat.

Das Alkali wirkt auf den Zellstoff allmählich ein. Man nimmt an, daß es den Zellstoff in Stoffe von geringerem Molekulargewicht spaltet. Dies geht um so rascher vor sich, je höher die Temperatur ist und dabei erhitzt sich die Masse von selbst.

Man muß daher nach der Behandlung im Kollergang die erwärmte Masse auf die Lufttemperatur abkühlen. Der Alkalizellstoff darf nicht in allzu großen Mengen zusammengepackt werden. Er darf vor dem Packen nicht wärmer als 15° C. sein. Auch die Aufbewahrungsräume dürfen die Temperatur nicht übersteigen. Man verpackt ihn in Gefäßen, welche höchstens 100 kg fassen und sorgt dafür, daß er in 2—3 Tagen nach seiner Herstellung verbraucht wird.

Bei der Zersetzung des Zellstoffs entsteht nicht, wie unter ähnlichen Bedingungen bei den niederen Kohlehydraten, Milch- oder Essigsäure. Er wird jedoch in solcher Weise verändert, daß die wichtigsten Eigenschaften des Zellstoffs vernichtet werden. Die aus derart verändertem

Alkalizellstoff erhaltene Viskose ist dünnflüssig und wässerig und der aus solcher Viskose wiedergewonnene Zellstoff brüchig, minderwertig und für die meisten gewerblichen Anwendungen ungeeignet.

Umwandlung von Alkalizellstoff in Viskose.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur wirken bei inniger Berührung Alkalizellstoff und Schwefelkohlenstoff aufeinander ein. Die Einwirkung vollzieht sich in 1—3 Stunden. Bei 20—30° C. genügt 1 Stunde, bei 5—15° C. sind 3 Stunden erforderlich. Die Menge Schwefelkohlenstoff beträgt etwa 10% des Alkalizellstoffgewichts. Die Einwirkung erfolgt in langsam sich drehenden Gefäßen, die Butterfässern ähnlich gebaut sind. Wegen der außerordentlichen Flüchtigkeit des Schwefelkohlenstoffs müssen die Gefäße luftdicht verschlossen sein.

Das so erzielte Zellulosexanthogenat ist nicht zusammengebacken und unterscheidet sich von dem Alkalizellstoff lediglich durch eine blaßgelbe Farbe (Bildung von Thiokarbonaten).

Wenn man den Stoff zu lange stehen läßt, verwandelt er sich in eine zähe Masse. Er ist in Wasser vollständig löslich. Bevor man ihn darin löst, empfiehlt es sich, den überschüssigen Schwefelkohlenstoff durch Stehen an der Luft verdunsten zu lassen. Sodann fügt man unter Rühren Wasser hinzu, wobei die Masse stark aufquillt. Der Wasserzusatz soll das 1½fache Gewicht des angewandten Alkalizellstoffs betragen. Am zweckmäßigsten ist eine Lösung, die 10% Zellstoff enthält. Sie wird „Viskose" genannt.

Zum Verrühren mit Wasser sind verschiedene Vorrichtungen geeignet.

Für die Herstellung von Fäden, Häutchen und von plastischen Produkten wird die viskose Masse in kalter Natronlauge, die 27 kg NaOH auf 150 l Wasser enthält, gelöst und die ganze Masse gut durchgemischt, bis eine gleichmäßige Lösung entstanden ist. Diese gelangt in einen Filtrierapparat, wo sie von Fäden und Zellulosefasern befreit wird, welche der Umsetzung entgangen sind.

Mehrere Verfahren sind zur Reinigung und Entfärbung der gelblichbraunen Lösung vorgeschlagen worden (Beltzer, Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 1731).

1. Man löst 100 kg der in Viskose umgewandelten Zellulose in 1800 kg einer Natronlauge von 25—26° Bé. und erhitzt unter beständigem Umrühren auf 60—80°. Bei der Fällung mit Ammoniumchlorid oder -sulfat entstehen unter diesen Umständen Fäden oder klare ungefärbte Häutchen.

2. Man behandelt die Lösung mit Alkohol oder einer gesättigten Lösung von Kochsalz, welche eine weiße, flockige Masse niederschlägt. Durch Lösung derselben in Wasser entsteht eine ungefärbte oder schwach gelbliche Flüssigkeit.

3. Die „Société Française La Viscose“ verfährt nach ihren Patenten folgendermaßen:

a) Man mischt 100 kg Viskose mit 10% Zellulosegehalt mit 10%igen Lösungen von Chlornatrium und Natriumbikarbonat in 100 l Wasser. Das abgeschiedene Produkt wird zentrifugiert und in der Trommel der Zentrifuge mit einer neuen 5%igen Kochsalzlösung gewaschen.

b) Die Viskose läßt sich auch durch Koagulation bei genau begrenzter Temperatur reinigen. Die Operation wird zweckmäßig in flachen, mit mechanischem Rührwerk versehenen, im Wasserbade angeheizten Kesseln durchgeführt.

4. Die Viskose läßt sich auch durch Behandlung mit einer Säure, z. B. mit Essigsäure reinigen. Man bindet auf diese Weise die vorhandenen Alkalien und Thioalkalien, ohne die Alkalixanthogenzellulose anzugreifen. Die Einwirkung vollzieht sich bei Gegenwart von Salzwasser oder Alkohol. Die Abscheidung erfolgt in Gestalt des Alkalisalzes der Zelluloseverbindung, welche man mit Salzwasser wäscht, preßt, schleudert und trocknet.

Croß und Bevan haben darauf eine alkalimetrische Bestimmung der Viskose gegründet.

1. Man fällt das Zellulosexanthat zu diesem Zwecke aus seiner alkalischen Lösung mit einem Ueberschusse von Essigsäure und wäscht gründlich mit Salzwasser aus. Im Filtrat titriert man den Ueberschuß von Essigsäure zurück und erhält auf diesem Wege das freie, nicht an das Xanthat gebundene Alkali.

2. In einem anderen Teile der Viskose bestimmt man das Gesamtalkali, indem man der Lösung einen kleinen, gemessenen Ueberschuß an Schwefelsäure hinzufügt, um eine völlige Zersetzung der Xanthogenatverbindung zu bewerkstelligen. Die alsdann erfolgende Rücktitration führt zur Feststellung des Gesamtalkalis. Aus der Differenz dieser beiden Bestimmungen läßt sich das im Xanthatmolekül gebundene Natrium berechnen.

Die Reduktion des Zellulosexanthats mit Jod liefert eine zweite Möglichkeit zur Bestimmung des in dem Xanthate gebundenen Alkalis. Diese Methode kann dann zur Kontrolle der Titrationen führen.

$$2\,CS\begin{matrix}\diagup OX\\ \\ \diagdown SNa\end{matrix} + 2\,J = 2\,NaJ + \begin{matrix} & \diagup OXOX \diagdown & \\ CS & & CS. \\ & \diagdown S{-}S \diagup & \end{matrix}$$

Eigenschaften der Viskose.

Zur Aufbewahrung und Versendung von Viskose benutzt man am besten Gefäße aus Holz oder Zink.

Durch Zutritt von Luft zersetzt sich Viskose schnell, wobei Zellstoff

zurückgebildet wird. In offenen Gefäßen übergießt man sie daher mit einer Schicht Wasser. Gefäßwandungen, an denen Viskose haften geblieben ist, bedecken sich bei Luftzutritt mit einem Häutchen von Zellstoff, das unlöslich ist und sich der Viskoselösung beimengen kann.

Viskose in reinem, oder salzhaltigem oder alkalischem Wasser gelöst, darf nur in kühlen Räumen aufbewahrt werden. Bei Temperaturen unter 10° C. hält sie sich 14 Tage und noch länger, zwischen 10 und 20° bleibt sie etwa 6—10 Tage in Lösung, bei höheren Temperaturen findet rasche Zersetzung statt.

Schwefelkohlenstoff und Natronlauge spalten sich ab und es entsteht gelatinöses Zellulosehydrat. Die anfangs lösliche Viskose

$$CS\begin{cases} O-C_6H_9O_4 \\ SNa \end{cases}$$

1. Phase

kondensiert sich nach und nach zu:

$$CS\begin{cases} O-C_{12}H_{19}O_9 \\ S-Na \end{cases}$$

2. Phase

$$CS\begin{cases} O\,.\,C_{18}H_{29}O_{14} \\ SNa \end{cases}$$

3. Phase

$$CS\begin{cases} O-C_{24}H_{39}O_{19} \\ SNa \end{cases}$$

4. Phase,

dabei vermindert sich die Löslichkeit.

Zersetzte Viskose verwandelt sich in eine elastische Masse von Hydrozellstoff, durchläuft aber vorher Stadien gallertartigen und halbfesten Zustandes, in welchem Wasserzusatz wieder Verflüssigung herbeiführt. Gerade die 4. Phase ist es, in welcher die Viskose sich in dem geeignetsten Zustande für die Fadenbildung befindet. Die Spinnflüssigkeit soll bei 16—20° C. ungefähr 6% Zellulose und 8% Natronlauge enthalten (Beltzer, Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 1731).

Die Verarbeitung der Viskose zu Kunstseide wurde schon vorher erwähnt.

Alle Verwendungen der Viskose beruhen auf der Wiedergewinnung des Zellstoffs aus derselben.

Die Zersetzung der Viskose ist abhängig von der Ober;
Lösung und von der Temperatur. Sie geht um so schneller
je größer die Oberfläche und je höher die Temperatur ist u
zum Teil auf einfacher Spaltung, wobei Schwefelkohlenstoff
zum Teil finden tiefergreifende Umsetzungen statt, bei denen d
wirkung von Luft und von Alkali auf Schwefelkohlenstoff
karbonat, sulfokarbonsaures Natrium (Na_2CS_3) und Sulfide gebild
Bei 0° erfolgt die Zersetzung sehr langsam, bei Temperaturen ü
dagegen schnell, namentlich wenn die Viskose einige Tage al

Aus der Unbeständigkeit der Viskoselösungen ergeben s
Schwierigkeiten für die praktische Verwendung im großen, so
sichtlich der Herstellung der Lösungen selbst, als auch in bezu
Spinnprozeß und die Koagulation der Fäden. Die spontane
der Lösungen des Zellulosexanthogenats führt zur Bildung v
zellulose, Alkali, Schwefelkohlenstoff und zu Reaktionsprodul
Körper unter sich. Es bildet sich eine Gallerte oder eine
Masse, welche sich nach und nach unter Wasserverlust zusar
Die Geschwindigkeit, mit welcher dieses Zusammenschrumpfen
ist verschieden, sie richtet sich nach der Konzentration der
haltigen Lösung. Ein Gehalt von mehr als 1% bis zu 8 und 1
lose bewirkt eine langsame und regelmäßige Kontraktion, bei
10% schrumpft die koagulierte Masse viel weniger zusammei
15% ab kann die Gallerte als beständiges Zellulosehydrat
werden.

Die abgeschiedene Zellulose zeichnet sich durch viel größere
fähigkeit aus als die ursprüngliche Zellulose, sie azetyliert
Kochen mit Essigsäureanhydrid, während es zum Azetylieren de
lichen Zellulose einer Temperatur von 180° bedarf (Beltzer
f. ang. Chemie 1908, S. 1731).

Um Viskoselösungen beständig zu machen, setzt Lansdow
Ztg. 1908, Repert. S. 543) zu einer Lösung von Viskose
Natronlauge eine Säure oder ein saures Salz, um das Alkal
zu neutralisieren. Die Lösung bleibt mehrere Tage klar, o
weniger Alkali enthält, als zur ursprünglichen Lösung der V
forderlich war. Dieser Zusatz bewirkt die sofortige Fadenbil
Einfließenlassen der Lösung in ein koagulierendes Bad. Es
gefügt werden Essigsäure, Natriumbisulfit, schweflige Säure,
oder Oxalsäure.

Die vereinigten Kunstseidefabriken A.-G. in Kelsterbach
f. ang. Chemie 1908, S. 2234, D.R.P. 200023 vom 23. A
versetzen die Rohviskose mit Schwefelsäure zum Neutralisieren
Alkalis. Eine Abscheidung von Zellulose tritt nicht ein.

man so viel Aluminiumsulfat zu dieser Lösung, als zur Zersetzung des Schwefelalkalis erforderlich ist und erwärmt auf 40—50 ° C. Nach etwa 3—6 Stunden scheidet sich eine fast reine Zelluloseverbindung ab, welche durch geeignete Koagulierung mit Mineralsäuren glänzende Fäden liefert.

Ferner wird zur Reinigung die aus 100 g Zellulose erhaltene Rohviskose ohne zuvorige Lösung in Wasser mit 1 l Natriumbisulfitlösung von 25 ° Bé. übergossen. Sie bleibt 5—6 Stunden stehen. Nach dem Abpressen wäscht man die nach und nach hart gewordene Viskose mit 1%iger Bisulfitlösung, bis sie weiß geworden ist. Das Produkt quillt in Wasser und löst sich darin (Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 1193).

Zum Leimen von Papier in der Masse wird Zinksulfat zusammen mit Viskose verwendet. Dabei wird Viskose zersetzt und Zellstoff unlöslich auf der Papierfaser abgeschieden. Durch solche Verwendung von Zinksalzen wird die Abscheidung von Schwefelkohlenstoff und damit die Entfernung von Schwefel aus der Papiermasse begünstigt.

Magnesiumsulfat und Ammoniaksalze können in gleicher Weise verwendet werden. Letztere bewirken Ersatz des Natriums der Viskose durch Ammonium. Bei der Zersetzung entweichen Schwefelkohlenstoff und Ammoniak, wodurch der Alkaligehalt des Papierstoffes vermindert wird. Man spart dadurch an Alaun, den man zusetzen muß, um die Masse in den für die Verarbeitung zu Papier günstigen, schwach sauren Zustand zu bringen. 100 Teile 10%ige Viskose, die 5 Teile Natriumhydroxyd enthalten, erfordern 18 Teile kristallisiertes Zinksulfat ($ZnSO_4 + 7 H_2O$) oder 15 Teile kristallisiertes Magnesiumsulfat ($MgSO_4 + 7 H_2O$) oder 9 Teile Ammoniumsulfat $(NH_4)_2 SO_4$.

Durch Leimung mit Viskose werden dicke und dünne, einseitig glatte Packpapiere, sowie ganz dünnes braunes Zellstoffseidenpapier hergestellt. Schreibpapiere, mit Viskose geleimt, büßen von ihrer weißen Farbe wenig ein, ihre Festigkeit und Dehnbarkeit erhöht sich aber wesentlich.

Durch freiwillige Zersetzung von Viskose an der Luft werden größere Blöcke, das sog. Viskoid, erhalten, aus welchem Gebrauchsgegenstände hergestellt werden.

Bestreicht man Gewebe auf einer oder beiden Seiten mit Viskose, so werden die Flächen wasserdicht. Solche Erzeugnisse lassen sich gut prägen und als Ledererersatz oder zu anderen gewerblichen Zwecken verwenden. Auf gleiche Weise wird aus Papier wasserdichter, abwaschbarer Ledererersatz für Buchbinderei oder Tapetenfabrikation gewonnen.

Zur Herstellung von Kunstseide behandelt Aswhell (Franz. Pat. Nr. 322557) merzerisiertes Baumwollgarn in aufgehängtem Zustande mit gasförmigem Schwefelkohlenstoff, erhitzt auf 25—40 ° C. und kocht mit Kochsalz- oder Glaubersalzlösung (Chem. Ztg. 1904, S. 719).

Zu den wichtigsten Bestrebungen der Kunstseideindustrie gehört es,

der Faser die nötige Widerstandsfähigkeit unter Wasser zu erteilen, so daß sie sich in trockenem und feuchtem Zustande gleich stark erweist. Man erreicht dies durch Behandeln der Fäden oder Gewebe mit Formaldehyd bei Gegenwart geeigneter Kondensationsmittel (Sthenosieren) (Beltzer, Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 1731).

Der zu weit gehende Abbau des Zellulosemoleküls bei der Veresterung macht nicht nur der Azetatseidefabrikation große Schwierigkeiten. Auch die Fabrikation der Chardonnet-, Glanzstoff- und Viskoseseide hat damit zu rechnen, daß beim Regenerieren der Zellulose nicht etwa diese selbst, sondern ein Hydrat entsteht. Diese Hydratisierung darf als Ursache der mangelnden Wasserbeständigkeit angesehen werden. Dieser Mangel soll sich durch die Formaldehydbehandlung der Viskose in sauren Medien beseitigen lassen. Die Fäden werden in einem Bade, bestehend aus

5—25 Teilen käuflicher 40 %iger Formaldehydlösung,
5—15 „ 80 %iger Milchsäure und
60—90 „ Wasser,

behandelt. Die Ware verbleibt sodann 4—5 Stunden bei 40—50 ° C. in einem luftleeren, von Feuchtigkeit befreiten Behälter, worauf gewaschen und getrocknet wird (W. Massot, Zeitschr. f. ang. Chemie 1909, S. 241).

Der Erfinder dieses Verfahrens, Eschalier, glaubt, daß durch den Formaldehyd gewissermaßen ein Wiederaufbau des zerstörten Moleküls vor sich gehe. Die Festigkeit der so behandelten Viskoseseide steigt ganz beträchtlich (Schwalbe, Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 2405).

Von einer praktischen Verwertung in größerem Stile ist nichts bekannt geworden (W. Massot, Zeitschr. f. ang. Chemie 1909, S. 241).

Nach der Vorschrift von C. H. Stearn (1903) werden 100 Teile Zellulose 24 Stunden mit einer 17,7 %igen Lösung von Aetznatron behandelt. Der Ueberschuß der Natronlauge wird bis auf das dreifache Gewicht der angewandten Zellulose abgepreßt und diese in verschlossenen Gefäßen 48 Stunden stehen gelassen. Dann werden 75 Teile Schwefelkohlenstoff zugesetzt und das Gemisch 5 Stunden durchgerührt. Das so erhaltene Produkt wird nun zur Verdunstung des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs der Luft ausgesetzt und dann gelöst.

Aus Sulfitzellulose läßt sich nach diesem Verfahren leicht Viskose herstellen, schwieriger aus Baumwolle, weil beim Umrühren Klumpenbildung stattfindet.

F. Todtenhaupt (Chem. Ztg. 1909, S. 1149) hat beobachtet, daß aus Alkalizellulose und Schwefelkohlenstoff Viskose entsteht, wenn man letzteren mit indifferenten Lösungsmitteln verdünnt, wie Benzin, Ligroin, Chlorkohlenstoff u. dgl. Je nachdem man die Verhältnisse zwischen Schwefelkohlenstoff und dem Verdünnungsmittel wählt, ist eine kürzere oder längere Einwirkung nötig, um die Alkalizellulose ganz in Viskose

überzuführen. Das erhaltene lockere Produkt kann man, ohne es erst in Lösung gebracht zu haben, reinigen, indem man es direkt mit angesäuerter, gesättigter Kochsalzlösung auswäscht.

m) Merzerisierte Baumwolle (Hydratzellulose).

$(C_6H_{10}O_5)_2NaOH$ oder $(C_6H_{10}O_5)_2(NaOH)_2$.

Im Jahre 1844 beobachtete J. Mercer beim Filtrieren von Natronlauge durch Baumwollzeug, daß dieses schrumpfte aber eine größere Festigkeit erreichte. Die Zusammensetzung der Baumwolle entsprach etwa der Formel $C_{12}H_{20}O_{10}Na_2O$ [1]). Die so behandelte Baumwolle läßt sich viel leichter färben als vorher. Mercer kannte auch schon die Musterung bzw. Kreppbildung der Baumwollgewebe durch Bedrucken mit Natron. 1884 erhielten P. & C. Depoully ein Patent (D.R.P. 30966 und Zusatz 37658) zur partiellen Merzerisation der Gewebe. Wenn einzelne Teile der Stoffe durch Alkali kontrahiert werden, andere aber nicht, so entsteht auf den letzteren ein eigenartiger Faltenwurf, der in regelmäßigen Kräuselungen hervortritt. Das Verfahren war wesentlich nur für gemischte Gewebe geeignet. Später wurde auf gewöhnliche, nur aus Baumwolle bestehende Stoffe Lauge aufgedruckt, während die zu kräuselnden Stellen frei blieben.

Nach den Untersuchungen von Thomas und Prevost (1896) erleidet die Pflanzenfaser bei der Behandlung mit starken Aetzlaugen oder mit starken Säuren eine chemische Veränderung, infolge deren sie eine bedeutende Anziehungskraft für alle Beizen und Farbstoffe erhält, so daß man z. B. bei gemischten Geweben auf der pflanzlichen Faser dunkle oder schwarze Farben erzeugen kann, während man der Seide beliebige andere Färbungen gibt. Das pflanzliche Gewebe zieht sich jedoch zusammen bei der Behandlung mit starken alkalischen Laugen oder mit starken Säuren. Dieser Uebelstand wird dadurch vermieden, daß die pflanzliche Faser in stark gespanntem Zustande der Einwirkung der Basen und Säuren ausgesetzt und unter Beibehaltung der Spannung ausgewaschen wird. Die aus der Spannvorrichtung herausgenommene Faser kann man weiter behandeln, ohne daß ein Einlaufen zu befürchten ist. Man verwendet eine Natronlauge von 15—32° Bé. oder eine Schwefelsäure von 50—55° Bé. Das Beizen und Färben der so präparierten Baumwollfaser geschieht in der üblichen Weise.

Die Baumwolle (als Garn oder im Stück) mit starken Alkalien oder mit starken Säuren behandelt, nimmt einen matten lederartigen Glanz an, indem sie zugleich bis zu 25% einschrumpft.

Ist die Baumwolle kurzstapelig, lose gesponnen, nicht gezwirnt, so

---

[1]) Dr. Ferd. Fischer, Chemische Technologie 1902, S. 151.

daß die einzelnen Fasern in ihrer Längsrichtung leicht verschiebbar sind, so gleiten beim Merzerisieren unter Spannung die einzelnen Fasern des Baumwollfadens aneinander vorbei, ändern also nur ihre gegenseitige Lage, nicht aber ihre Länge und Struktur. Es ist nur geringe Streckkraft erforderlich. Die Faser ist in ihrer Struktur unveränderlich geblieben und zeigt die gleichen Eigenschaften wie die lose merzerisierte Baumwolle. Ist dagegen die Baumwolle langstapelig, fest gesponnen und fest gezwirnt und daher die Faser in der Längsrichtung schwer verschiebbar, so können beim Merzerisieren unter Spannung die Fasern nicht in ihrer Längsrichtung gleiten, sondern werden hierbei selbst gedehnt. Zu dieser Dehnung der Einzelfaser ist eine starke Streckkraft erforderlich, welche eine Aenderung der Struktur, eine Glättung der Faseroberfläche in der Längsrichtung und eine erhöhte Durchsichtigkeit hervorruft. Das Gewebe nimmt Seidenglanz an, welcher nicht auf einer appreturartigen Veränderung der Oberfläche des Baumwollgewebes, sondern auf der chemischen und physikalischen Beschaffenheit der einzelnen Faser beruht und nicht bei der Weiterverarbeitung verschwindet. Die Zeitdauer der Einwirkung der Natronlauge von 25—30° Bé. beträgt je nach der Dicke und Drehung des Fadens meist nicht mehr als 10 Minuten. Der Glanz der in gespanntem Zustande merzerisierten Baumwolle kann noch ganz bedeutend erhöht werden, wenn die Ware während des Merzerisierens oder des Ausstreckens und Waschens einem starken Drucke zwischen rotierenden Walzen ausgesetzt wird.

Wird eine Baumwollfaser mit Natronlauge von 35,4° Bé. behandelt, so bemerkt man, daß sich dieselbe rasch aufdreht, quillt und sich um 26,4% verkürzt [1]). Die Faser erscheint sodann mehr oder weniger als ein runder unregelmäßig gekrümmter Stab mit ziemlich glatter Oberfläche. Wird die Faser während der Behandlung mit Natronlauge an beiden Enden in gestrecktem Zustande festgehalten, so erfolgt ein Drehen der Faser. Hierdurch entstehen eine Anzahl glatter, gerundeter Oberflächen, welche in verschiedenen Winkeln zueinander stehen und welche lichtreflektierend wirken. Die Faser erscheint daher glänzend. Die strukturellen Einzelheiten lassen sich unter dem Mikroskop schwer erkennen. Durch Beobachtung zwischen gekreuzten Nikols treten die Farbenunterschiede deutlich hervor.

W. Vieweg fand, daß ein Zusatz von Kochsalz zur Natronlauge die Aufnahmefähigkeit der Baumwolle für NaOH erhöht (vgl. S. 129), während O. K. Miller behauptet, daß die Gegenwart von Karbonaten und Chloriden der Alkalien in der Natronlauge keinen Einfluß auf die Merzerisation ausübt. Hübner und Pope haben Versuche im großen

[1]) Dr. Ferd. Fischer, Jahresberichte der chem. Technologie 1903, S. 450.

mit Natronlaugen verschiedener Konzentration im Vergleiche mit solchen angestellt, welche nach Viewegs Angaben mit Kochsalz gesättigt waren. Es wurde gefunden, daß die Schrumpfung der Baumwolle, welche mit den mit Kochsalz gesättigten Laugen behandelt wurde, bedeutend abnahm und daß die Affinität derselben für Baumwollfarbstoffe ebenfalls wesentlich zurückging (Chem. Ztg. 1909, Repert. S. 216).

Die Merzerisierung mit Natronlauge kann mit dem Färben der Baumwolle zu einer Operation vereinigt werden. Wird die Baumwolle gleichzeitig gespannt, so nimmt die Faser auch einen seidenartigen Glanz an. Um der Baumwolle auch den eigentümlichen Griff der Seide zu verleihen, werden in der Baumwollfaser Fettsäuren niedergeschlagen. Man tränkt die Ware mit einer Lösung von Kalziumazetat, behandelt mit Seifenlösung. Dann wird das Gewebe durch Weinsäure oder Essigsäure geführt und direkt, ohne zu waschen, getrocknet.

Die Frage der Entlaugung spielt in der Merzerisation eine wichtige Rolle. Die Ware soll so weit von Aetznatron befreit werden, daß sie den Spannrahmen verlassen kann, ohne wieder einzuspringen, dann soll die Natronlauge möglichst vollständig wiedergewonnen werden und ferner soll diese wiedergewonnene Lauge so konzentriert wie möglich sein.

In dem Entlauger von Otto Venter in Chemnitz wird das Stück, solange es noch mit Lauge imprägniert und in Spannung befindlich ist, derartig mit Dampf behandelt und zugleich dem Einfluß von Mangelwalzen ausgesetzt, daß die Lauge durch und durch so verdünnt und erhitzt wird, daß die Ware außer Spannung gesetzt werden kann, ohne einzuspringen. Bei 10° Bé. der Lauge und 18° C. findet bereits kein Eingang der Baumwolle mehr statt. Man erhitzt zur Sicherheit auf 50° C. Es werden durchschnittlich 95% des ganzen angewandten Aetznatrons in Gestalt einer Ablauge von 8—10° Bé. Stärke wiedergewonnen.

Zur Rückgewinnung der Natronlauge bei der Merzerisation von Geweben werden im allgemeinen drei verschiedene Verfahren benutzt (Zeitschr. f. ang. Chemie 1910, S. 235):

1. Das Abspülverfahren mit Wasser und Pressen mit Quetschwalzen,

2. Ausblasen mittels Dampf, wobei mehr Lauge zurückgewonnen wird, aber auch besonders leicht Oxyzellulosebildung eintritt,

3. Absaugen mit Pumpen.

Bei dem Matterschen Laugerückgewinnungsapparat, welchen die Firma J. P. Bemberg in Barmen baut, erfolgt die Rückgewinnung der Lauge im luftleeren, mit Dampf erfüllten Raume.

Das Schrumpfen der Baumwolle bei der Merzerisation mit Natronlauge kann durch Zusatz von 1 Teil Glyzerin zu 2 Teilen Lauge von

38° Bé. verhindert werden. Die Baumwolle läuft in einem solchen Bade nicht ein, nimmt dagegen an Festigkeit um 23 % zu und zeigt eine größere Affinität zu Farbstoffen. Bei einem geringeren Gehalt der Lauge an Glyzerin tritt eine Schrumpfung ein, welche sich aber durch Ausstrecken ganz erheblich leichter wieder ausgleichen läßt, als bei der Merzerisation mit Natronlauge allein. Auch hier soll die Baumwolle einen seidenartigen Glanz annehmen.

Damit das Baumwollgewebe den bekannten knirschenden Griff der Seide erhält, wird es nach dem Färben und Spülen mit einer Borsäurelösung getränkt und dann getrocknet oder man tränkt die Garne zuerst mit einer Seifenlösung und dann mit Borsäurelösung und trocknet. Die Höchster Farbwerke empfehlen zum Merzerisieren der Baumwolle ein Gemisch von 100 Teilen Natronlauge von 28° Bé. und 10 Teilen Wasserglas von 41° Bé.

Der günstigste Zeitpunkt zum Strecken des Garnes ist während der Umwandlung der Natronzellulose in Hydratzellulose.

Die Merzerisation der Baumwollfasern wird auch ohne Anwendung der Spannung ausgeführt (Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 2482). Dies Verfahren dient nicht dem Zwecke, der Faser einen hohen Glanz, wie ihn allein die Merzerisierspannvorrichtungen erzielen lassen, zu verleihen. Es soll vielmehr die Faser in den Zustand einer erhöhten Affinität zu den Farbstoffen setzen und soll die Herstellung geschmeidiger, leicht glänzender Artikel, selbst aus geringwertiger Baumwolle ermöglichen. Die so gewonnenen Waren werden besonders in der Wirkerei verarbeitet. Das lose Material wird in einem Gefäß aufgeschichtet und die Lauge durch das Gut gepreßt. Nach vollendeter Tränkung wäscht man und säuert, spült und trocknet. Wo ein hoher Grad von Glanz verlangt wird, ist die Spannung unumgänglich.

Im Nachfolgenden ist der Einfluß verschiedener Reagenzien auf die Baumwollfaser, im losen sowie im gestreckten Zustande, zusammengestellt.

Natronlauge von 35,4° Bé.

Die Fasern drehen sich sehr stark und schnell auf, sie schwellen und schrumpfen um 26,4%.

Das ungestreckte Garn zeigt keinen, das gestreckte Hochglanz.

Gemisch aus 10 Teilen Natronlauge von 28° Bé. und 1 Teil Wasserglas von 41° Bé.

Die Fasern drehen sich nicht ganz so stark wie mit Natronlauge allein. Sie schwellen stark und schrumpfen um 17,4 %.

Die ungestreckte Baumwolle zeigt im Vergleich zum Rohgarn einen ganz schwachen Glanz, die gestreckte einen merklich geringeren Glanz als die mit Natronlauge allein behandelte.

Gemisch aus 2 Teilen Natronlauge 38° Bé. und 1 Teil Glyzerin.

Die Fasern drehen sich weniger und viel langsamer auf, sie schwellen und schrumpfen um 13,4 %. Das ungestreckte Garn glänzt ein wenig, das gestreckte Garn zeigt einen viel geringeren Glanz als das mit Natronlauge unter Zusatz von Wasserglas behandelte.

Hübner und Pope (Chem. Ztg. 1909, Repert. S. 216) stellten fest, daß der Glanz der merzerisierten Baumwolle wesentlich zurückgeht, wenn man der Natronlauge Wasserglas oder Glyzerin zusetzt.

Schwefelsäure von 52,4° Bé.

Die Fasern drehen sich sehr stark, sie quellen und schrumpfen um 14,7 %. Die Fasern werden von der Säure sehr schnell angegriffen und teilweise aufgelöst. Die gestreckte Baumwolle glänzt ganz deutlich.

Salpetersäure von 42,3° Bé.

Die Fasern drehen sich rasch und stark auf, sie schwellen weniger als die mit Natronlauge behandelten und schrumpfen nur um 9,5 %. Das ungestreckte Garn glänzt merklich, das gestreckte zeigt denselben Glanz wie das mit Natronlauge und Glyzerin behandelte.

Konzentrierte Salzsäure.

Die Fasern drehen sich stark auf, jedoch nicht so stark wie mit Natronlauge, sie schwellen sehr wenig und schrumpfen nur um 1,8 %. Das ungestreckte Garn zeigt eine Spur, das gestreckte merklichen Glanz.

Schwefelnatrium 30 %ige Lösung.

Die Fasern drehen sich auf. Sie schwellen viel weniger als mit Natronlauge und schrumpfen um 1,3 %. Das ungestreckte sowie das gestreckte Garn zeigen deutlichen Glanz.

Hydratzellulose[1]).

Konzentrierte Alkalien und konzentrierte Säuren hydratisieren in der Kälte die Baumwollzellulose und bilden Hydratzellulose (merzerisierte Baumwolle). Eine Aenderung des Reduktionsvermögens tritt unter den genannten Bedingungen nicht oder nur in untergeordnetem Maße ein. Zellulose und Hydratzellulose besitzen kein oder nur geringes Reduktionsvermögen. Die Baumwollfaser zeigt größere Festigkeit und nimmt gewisse Farbstoffe besser an. Von basischen Farbstoffen wird jedoch die Hydratzellulose nicht angefärbt.

Das Aufnahmevermögen ist verschieden, je nachdem, ob nach der Merzerisation gar nicht, bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° C. getrocknet war (Schwalbe, Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 2405). Die Steigerung des Färbevermögens der Baumwolle durch Merzerisation ist

---

[1]) C. Schwalbe, Chem. Ztg. 1907, S. 937; H. Wickelhaus und W. Vieweg, Ber. 1907, S. 441; C. Schwalbe, Zeitschr. f. ang. Chemie 1907, S. 2166.

verhältnismäßig gering, wenn die Baumwolle zwischen dem Merzerisieren und Färben getrocknet wird. Hieraus ist die Regel abzuleiten, das Trocknen möglichst zu unterlassen, vor allem aber zu vermeiden, daß einzelne Stellen der Ware zwischen dem Merzerisieren und Färben trocken werden, da solche Stellen dann heller oder je nach Umständen auch verschieden im Ton von dem der übrigen Ware ausfallen werden (Dr. R. Löwenthal, Chem. Ztg. 1909, S. 753; siehe S. 78).

Die Merzerisation der Baumwolle kann als Typus einer Hydratation gelten. Sie erfolgt durch Einwirkung starker Alkalien, starker Säuren und Salzlösungen.

Es ist noch nicht festgestellt, ob der Glanz der merzerisierten Baumwolle, der auftritt, wenn langstaplige, festgesponnene und festgezwirnte Baumwollen zur Verwendung kommen, auf Sprengung der Cuticula oder Aufquellen des plattgedrückten Zellschlauches zum glatten oder korkzieherförmig gedrehten Zylinder zurückzuführen ist. Es ist jedoch nicht zweifelhaft, daß bei der Behandlung der Baumwolle mit starker Natronlauge und darauffolgendem gründlichen Auswaschen mit Wasser eine Wasseraufnahme stattfindet. Die hydratisierte Baumwolle besitzt eine gesteigerte Reaktionsfähigkeit. Sie nimmt gewisse Farbstoffe (außer basischen Farbstoffen) leichter auf. Die Quellung der Faser ohne Rücksicht auf Glanz bildet auch das vorbereitende Stadium für die in den Industrien der künstlichen Seiden wichtigen Operationen des Auflösens in Kupferoxydammoniak, in Schwefelkohlenstoff, in Chlorzink. Schwalbe (Zeitschr. f. ang. Chemie 1907, S. 2166) glaubt, daß durch die Behandlung mit Natronlauge und die dadurch erfolgte Hydratation der Baumwolle diese besser für die Nitrierung vorbereitet sei. Wie schon auf S. 10 erwähnt wurde, besteht die zum Nitrieren verwendete Baumwolle fast ganz oder zum großen Teil aus Spinnereiabfällen. Sie enthält, außer den natürlichen Verunreinigungen der Baumwolle, Fett und Schmutz. Die Reinigung dieser Baumwolle erfolgt mit verdünnter Natronlauge eventuell unter Druck. Es wird nur sehr verdünnte Natronlauge angewendet und die Konzentration so gewählt, daß in erster Linie die Verunreinigungen von Fett, Harz u. dgl. verseift werden und nur ein geringer Ueberschuß bleibt, damit die Baumwollfaser nicht zu stark angegriffen wird. Dasselbe gilt von der Behandlung beim Bleichen (vgl. S. 14). Einige Fabriken entfetten statt mit verdünnter Natronlauge mit verdünnter Sodalösung. Nach den Versuchen von W. Vieweg (Ber. 1907, S. 3876) und O. Miller (Ber. 1907, S. 4903) nimmt die Zellulose bei so verdünnten Alkalilösungen, wie sie hier in Frage kommen, nur unbedeutende Mengen von Alkali auf. Bei der Behandlung mit verdünnten Alkalilaugen und darauf mit verdünnten Lösungen von Chlorkalk und verdünnten Säuren findet eine Hydratation bzw. Umwandlung in Hydrozellulose der zum Nitrieren ver-

wendeten Baumwolle nicht statt (siehe S. 15). Gut vorbereitete Baumwolle saugt die Nitriersäure rascher und begieriger auf. Diese Eigenschaft beruht aber darauf, daß Fette, Harze und Holzgummi aus der Baumwolle zum großen Teil entfernt sind. Eine gute Nitrierbaumwolle enthält:

0,2—0,5 % ätherlösliche Bestandteile,
0,3—0,7 „ Asche,
0,5—1,2 „ Holzgummi,
Spuren von Chlor.

Etwa 1 g mit der Hand leicht zusammengedrückte Baumwolle auf Mischsäure geworfen, sinkt in 30—60 Sekunden unter.

H. Wichelhaus und W. Vieweg (Berl. Ber. 1907, S. 442) behaupten, daß Nitrozellulose aus merzerisierter Zellulose bedeutend mehr in Aetheralkohol lösliche Bestandteile enthalte wie die unter gleichen Bedingungen hergestellte und gleichen Stickstoffgehalt zeigende Nitrozellulose aus natürlicher Zellulose.

Für die chemische Beständigkeit der erhaltenen Nitrozellulosen haben sie keine Zahlen angegeben.

Piest (Zeitschr. f. ang. Chemie 1909, S. 1215) hat normal vorbereitete Baumwolle mit Natronlauge von 25° Bé. 20 Minuten merzerisiert, mit kaltem Wasser ausgewaschen, geschleudert, erst bei gewöhnlicher Temperatur und dann bei 50—70° C. getrocknet. Die Nitrierversuche mit derartig merzerisierter Baumwolle führten zu nachstehendem Ergebnis:

1. Bei gleicher Zusammensetzung der Mischsäure, gleicher Nitriertemperatur und gleicher Nitrierzeit hat aus merzerisierter Baumwolle hergestellte Nitrozellulose bei einem unbedeutend geringeren Stickstoffgehalt eine viel größere Löslichkeit in Aetheralkohol als Nitrozellulose, welche aus normal vorbereiteter Baumwolle erhalten wurde. Die Löslichkeit in absolutem Alkohol bleibt bei beiden Nitrozellulosen etwa dieselbe.

2. Um den Grenzzustand der chemischen Beständigkeit zu erreichen, ist bei der aus merzerisierter Baumwolle gewonnenen Nitrozellulose eine größere Anzahl heißer Wäschen erforderlich als bei solcher Nitrozellulose, die aus normal vorbereiteter Baumwolle gefertigt ist.

Schwalbe (Zeitschr. f. ang. Chemie 1907, S. 2166) hat nachgewiesen, daß mit der Hydratation eine erhöhte Hygroskopizität einhergeht. Merzerisierte Baumwolle, Viskose und Glanzstoff (Paulyseide) haben einen höheren Gehalt an hygroskopischem Wasser als gewöhnliche Zellulose.

Gladstone (J. Chem. Soc. 1852, S. 7), W. Vieweg (Ber. 1907, S. 3876) u. a. haben die Einwirkung starker Alkalien auf Baumwolle

untersucht und festgestellt, daß Alkali aufgenommen wird. Gladstone hat diese Verbindung dadurch isolieren können, daß er merzerisierte Baumwolle, die in Natronlauge getaucht war, mit Alkohol auswusch. Durch Wasser wird die Alkaliverbindung zersetzt und es hinterbleibt ein Hydrat der Zellulose.

H. Wichelhaus und W. Vieweg (Ber. 1907, S. 441) halten die Annahme für berechtigt, daß die Veränderung, welche Zellulose durch Behandlung mit Natron und nachheriges Auswaschen erfährt, chemischer Natur ist, obgleich Fränkel und Friedländer die Ansicht vertreten, daß die pflanzliche Faser bei dieser Behandlung nur eine Oberhaut, die Cuticula, verliere. Auch Croß und Bevan (Researches 1895—1900, S. 80) nehmen eine chemische Veränderung an. Vieweg (Ber. 1907, S. 3876) hat bei der Behandlung mit Laugen verschiedener Konzentration die Menge an Natronlauge festgestellt, welche von 100 g Zellulose aufgenommen wird. Er glaubt aus den Haltepunkten der Kurve, die sich im molekularen Gewichtsverhältnis befinden, schließen zu können, daß es sich um eine chemische Reaktion handelt und nimmt die zwei Natronzellulosen an von der Formel

$$(C_6H_{10}O_5)_2 . NaOH \quad \text{und} \quad (C_6H_{10}O_5)_2 . (NaOH)_2.$$

Vieweg fand, daß, wenn bei gleichbleibenden Mengen von Zellulose, Natronlauge und Benzoylchlorid die Konzentration der Natronlauge variiert, mit steigendem Gehalt der Lauge auch die Benzoesäurewerte größer werden. Auf 1 Molekül Natron entfallen 2 Moleküle Benzoylchlorid.

Hübner und Pope (Zeitschr. f. ang. Chemie 1907, S. 777) konnten mehr oder weniger starkes Schwellen und Schrumpfen der Baumwollfaser erreichen durch Behandlung mit Schwefelnatrium, Salzsäure, Baryumquecksilberjodid, Chlorzink, Kaliumjodid, Kaliumquecksilberjodid.

Da mit Säuren und Salzen ebenfalls Merzerisation der Baumwolle erreicht werden kann, so hält Schwalbe chemische Verbindung für unwahrscheinlich. Die merzerisierte Baumwolle erfährt in ihrem Reduktionsvermögen gegenüber dem des Ausgangsmaterials kaum eine Aenderung. Sie bewahrt völlig ihren Alkoholcharakter. Da durch die Merzerisation eine beträchtliche Quellungsfähigkeit und gesteigerte Hygroskopizität erzeugt wird, so glaubt Schwalbe, daß man die vergrößerte Reaktionsfähigkeit der gesteigerten Oberflächenwirkung zuschreiben und als einen physikalischen Vorgang auffassen kann (siehe S. 124). Auch O. Miller (Ber. 1907, S. 4903) glaubt an das Vorhandensein einer Lösungserscheinung.

Schwalbe hat ferner bei seinen Untersuchungen (Zeitschr. f. ang. Chemie 1907, S. 2166) gefunden, daß der Hydratzustand einen gesteigerten

Wassergehalt, und zwar nicht nur den hygroskopischen, bedeutet. Diese Untersuchungen haben sich später nicht bestätigt. Schwalbe (Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 1322) konnte nach der Toluolmethode (siehe S. 122) keinen höheren Wassergehalt ermitteln als für hygroskopisches Wasser gefunden wurde.

Nach den Versuchen von H. Ost und F. Westhof (Chem. Ztg. 1909, S. 199) hat die merzerisierte Watte erheblich mehr hygroskopisches Wasser als nichtmerzerisierte und als Hydrozellulose.

Obgleich die Größe des Moleküls der Zellulose nicht bekannt ist, so sind doch für Hydratzellulose (merzerisierte Zellulose) Formeln aufgestellt, indem teilweise an Stelle der Natronmoleküle die entsprechende Zahl von Wassermolekülen gesetzt ist (siehe S. 132).

Gladstone: $(C_6H_{10}O_5)_4 . 2 H_2O$

(Jahresber. f. Chemie 1852, S. 823)

Mercer: $(C_6H_{10}O_5)_2 . H_2O$

Croß: $(C_6H_{10}O_5) . 2 H_2O$

Thiele: $(C_6H_{10}O_5)_2 . 2 NaOH$

Schwalbe: $2(C_6H_{10}O_5) + H_2O$

(Zeitschr. f. ang. Chemie 1907, S. 2166, 4525).

(Croß und Bevan, Zellulose, London 1895, S. 23). H. Ost und F. Westhof (Chem. Ztg. 1909, S. 199) fanden durch Elementaranalysen, daß merzerisierte Zellulose und aus jungen Viskoselösungen abgeschiedene Zellulose, bei 120—125° C. getrocknet, in ihrer chemischen Zusammensetzung nicht von der ursprünglichen Zellulose verschieden sind. Ihr kommt die Formel $C_6H_{10}O_5$ zu. Beim längeren Stehen der Viskoselösungen jedoch, beim „Reifen", wobei sie dünnflüssiger werden, scheint allmählich Wasser chemisch gebunden zu werden.

Piest (Zeitschr. f. ang. Chemie 1909, S. 1215) fand, daß bei merzerisierter Baumwolle gegenüber normal vorbereiteter Baumwolle die Kupferzahl, das Verhalten gegen kochende $^1/_2$-Normalnatronlauge und gegen kochende Schwefelnatriumlösung (1 : 4), sowie der Holzgummigehalt sich nur unbedeutend ändern. Die Aenderung wird beeinflußt durch die Substanzen, welche aus der Baumwolle bei der Merzerisation entfernt werden. Dieses Ergebnis scheint die Untersuchungen von H. Ost und F. Westhof zu bestätigen, daß merzerisierte Zellulose in ihrer chemischen Zusammensetzung nicht von der ursprünglichen Zellulose verschieden ist. Anderseits läßt die höhere Löslichkeit der aus merzerisierter Baumwolle hergestellten Nitrozellulose darauf schließen, daß eine Aenderung im Molekül der Zellulose vor sich gegangen ist.

Die durch Alkalibehandlung entstehenden Zelluloseabkömmlinge unterscheiden sich von vermittels Säuren darstellbaren durch verschiedenes

Reduktionsvermögen. Die mit Hilfe von Alkalien hergestellte Viskoseseide und der Glanzstoff zeigen äußerst niedrige Kupferzahlen, während die unter Verwendung von Säuren hergestellte Chardonnetseide einen relativ hohen Wert liefert. Das Reduktionsvermögen der merzerisierten Baumwolle ist dem gegenüber verschwindend klein (vgl. S. 131 u. S. 132; Ber. 1907, S. 4523).

Julius Hübner und F. Teltscher (Chem. Zentralbl. 1909, S. 1284) stellten fest, daß man mit NaOH behandelter Baumwolle durch Extraktion mit heißem Alkohol (im Soxhlet) praktisch das gesamte Natron wieder entziehen kann, daß also Natronzellulose durch heißen Alkohol zersetzt wird; dagegen erhält man durch öfteres Auswaschen mit kaltem Alkohol bis zur neutralen Reaktion konstante und vergleichbare Werte. 90%iger Alkohol bewirkt bereits Zersetzung und liefert zu niedrige Resultate. Setzt man mit NaOH behandelte und dann mit kaltem absoluten Alkohol bis zur Neutralität gewaschene Baumwolle kurze Zeit der Luft aus, so zersetzt sich durch Einwirkung der Luftfeuchtigkeit etwas „Natronzellulose", und es tritt wieder kräftige Reaktion mit Phenolphtalein auf. Die Versuche von Hübner und Teltscher sprechen nicht für die Existenz einer Natronzellulose als bestimmten chemischen Verbindung. Die Absorption von NaOH durch Baumwolle steigt von 23—26° Twaddell (10 bis 12% NaOH) rapid und erreicht bei 40° Tw. (17,6% NaOH) ihr Maximum; zwischen 30—80° Tw. (13,0—36,3% NaOH) ist sie praktisch gleich. Aus Laugen, deren Stärke 40° Tw. übersteigt, ist die Absorption wieder etwas geringer. Mit NaOH von 50° Tw. (22,5% NaOH) merzerisierte und dann mit heißem Alkohol im Soxhlet extrahierte Baumwolle färbt sich mit substantiven Farbstoffen (Benzopurpurin 4 B) praktisch nicht intensiver an als unmerzerisierte Baumwolle (vgl. S. 72).

Schwalbe faßt in einem Vortrage (gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins der Papier- und Zellstoffchemiker in Berlin am 24. November 1908) die bisherigen Forschungen über die Chemie der Hydratzellulosen wie folgt zusammen:

Als Hydratzellulosen bezeichnet man zurzeit die durch Wasseraufnahme aus der typischen Baumwollzellulose hervorgehenden Abkömmlinge insoweit, als diese Wasseraufnahme nicht mit einer wesentlichen Aenderung des Reduktionsvermögens verbunden ist. Den Begriff Hydrozellulose und Hydratzellulose hat man früher vielfach als gleichbedeutend angesehen. Den Hydrozellulosen muß man aber ein merkliches Reduktionsvermögen zuschreiben (siehe S. 84, 111, 132), während die Hydratzellulosen ein solches nicht oder nur unbedeutend aufweisen.

Die Bildung der Hydratzellulosen hat man beobachtet sowohl bei der Einwirkung von Alkalien, Säuren, als auch Salzen auf Baumwollzellulose (siehe S. 67, 71, 74).

Die Einwirkung von Alkalien auf Baumwollzellulose ist technisch in großem Maßstabe ausgenützt. Die verschieden starke Einwirkung verschieden starker Laugen, das Auftreten einer maximalen Einwirkung bei der Laugenkonzentration von 15—24% ist von zahlreichen Autoren untersucht.

Aber auch mittels Säuren können Hydratzellulosen gebildet werden. Mercer hat schon beobachtet, daß Schwefelsäure von etwa 80% H_2SO_4-Gehalt Baumwollzellulose in ganz ähnlicher Weise verändert wie Natronlauge. Eine mit starken Säuren behandelte Baumwollzellulose reagiert mit Jodjodkalium ähnlich wie die merzerisierte Baumwolle. Bei der Hydratisierung durch Säuren ist ein parallel gehender oder nachfolgender Vorgang der der eigentlichen Hydrolyse, die Bildung von Hydrozellulosen bedeutet aber Zunahme des Reduktionsvermögens. Mit Säuren hergestellte Hydratzellulosen, z. B. vegetabilisches Pergament, müssen als Hydratzellulosen, die kleine Mengen Hydrozellulose enthalten, angesehen werden. Durch verschiedene Konzentration der Säure werden verschiedene Grade der Hydratisierung erreicht. Knecht fand, daß die Farbstoffaufnahme bei einem mit 70%iger Salpetersäure merzerisierten Garnstrang beträchtlich höher war, als er sie durch Alkalimerzerisation erreichen konnte.

Von Hübner und Pope ist die hydratisierende Wirkung der Salze studiert worden. Bariumquecksilberjodid und Jodkalium verändern die Baumwolle in bezug auf gesteigerte Farbstoffaufnahme, Schrumpfung, beim ersteren auch Schwellung. Die Hydratisierung durch Chlorzink ist schon lange bekannt. Dieses Salz unterliegt aber leicht hydrolytischer Spaltung, kommt also nicht als Neutralsalz in Betracht. Auch Gemische von Natronlauge und Salzen wirken merzerisierend. Zusatz von Natriumsilikat (Hübner und Pope), Chlorkalzium (Bowmann), Kochsalz (Vieweg).

Hydratzellulosen entstehen ferner bei allen Löseprozessen, die man mit der Baumwolle vornehmen kann (Glanzstoffseide, Viskoseseide).

Hydratzellulosen müssen endlich als weit verbreitet im Pflanzenreich angenommen werden.

Schwalbe glaubt, daß bei der Bildung der Zellulose zunächst wasserreiche Zelluloseabkömmlinge entstehen, die sich allmählich entwässern und polymerisieren. Croß nimmt bei starker Zerkleinerung der Zellulose Hydratformen derselben an. Die Untersuchung Hoffmanns hat dagegen ergeben, daß Pergamynbildung aus Sulfitzellulose kein Hydratisierungsvorgang ist. Aus Sulfitzellstoff und aus Pergamynstoff werden gleiche Mengen Zucker gebildet. Wie Schwalbe nachweist, wird Pergamyn durch Jodjodkalium nicht blau gefärbt.

Schwalbe hält es für möglich, daß nicht nur der verschiedene

Kochprozeß, sondern auch das verschiedene Alter der gekochten Hölzer die Ursache der beobachteten verschiedenen Hydrationsstufen sind. Eine Hydratisierung der Baumwolle erfolgt durch den Kochprozeß unter Druck, wenn zur Glanzstoffseidefabrikation bestimmte Baumwolle mit Natronlauge und Soda bei 119° C., also 0,9 Atm. Ueberdruck behandelt wird (siehe S. 52).

Die Eigenschaften der Hydratzellulosen sind recht verschieden, so daß man genötigt ist, verschiedene Gruppen zu unterscheiden. Auffällig ist vor allem und allen Hydratzellulosen gemeinsam die starke Hygroskopizität. Mit dem Uebergang der Baumwollzellulose in Hydratzellulosen nimmt die Fähigkeit, aus der Luft Wasser anzuziehen, zu. Die Hydrozellulose (nach Girard) zeigt eine geringe Hygroskopizität, die noch geringer ist als die der Baumwolle (Verbandwatte).

Die mechanische Festigkeit der Hydratzellulosen zeigt ganz gewaltige Unterschiede. Während merzerisierte Baumwolle und Pergament eine starke Zunahme ihrer Festigkeit erfahren und diese selbst im nassen Zustande behalten, erweisen sich die Kunstseiden im trockenen Zustande als wenig fest und ihre Festigkeit im nassen Zustande ist sehr gering, es wären hier also zwei verschiedene Klassen von Hydratzellulosen anzunehmen.

Unterschiede treten auch hervor bei der Einwirkung der Wärme. Während merzerisierte Baumwolle Temperaturen von 100° C. anscheinend gut verträgt, beobachtet man bei Kunstseiden schon nach 1—2stündiger Einwirkung bei 100° C. ein Gelbwerden. Aber auch bei der merzerisierten Baumwolle ist die Erhöhung der Temperatur nicht bedeutungslos. Knecht hat deutliche Unterschiede in der Fähigkeit, Farbstoffe aufzunehmen, beobachtet, je nachdem die Baumwolle nach der Merzerisation noch feucht, lufttrocken oder bei 100° C. getrocknet war. Auch die Erfahrungen, die man bei der Zylindertrocknung von Papierbahnen im Vergleich zur Bogentrocknung an der Luft macht, die deutlich den Einfluß der Temperatur zeigen, sind vielleicht verursacht durch Veränderungen, die Hydratzellulosen bei höherer Temperatur erleiden. Auch für den Glanz der Kunstseiden ist eine vorsichtige Trocknung wesentlich.

Gegen verdünnte Säuren ist das Verhalten der Hydratzellulosen sehr verschieden. Alle Hydratzellulosen hydrolysieren sich rascher als Baumwollzellulose. Schwalbe bezeichnet mit Hydrolysiergeschwindigkeit die Menge Kupfer, welche nach ¼stündiger Dauer der Hydrolyse von den Hydrolysenprodukten aus einem gewissen Quantum Fehlingscher Lösung abgeschieden wird (siehe S. 120). Schwalbe fand für:

Lfd. Nr.	Art der Zellulose	Hydrolysierzahl	Kupferzahl	Differenz
1	Verbandwatte	3,3	1,1	2,2
2	Verbandwatte mit 8 %iger Natronlauge merzerisiert	3,2	0,9	2,3
3	" " 16 " " "	5,0	1,3	3,7
4	" " 24 " " "	6,1	1,2	4,9
5	" " 40 " " "	6,6	1,9	4,7
6	Glanzstoffseide	12,8	1,5	11,3
7	Viskose A	14,0	1,9	11,5
8	" B	14,5	3,0	13,7
9	" C	16,6	2,9	11,3
10	Chardonnetseide	17,7	4,1	13,6
11	Hydrozellulose nach Girard	6,6	5,7	0,9
12	Mitscherlichscher Zellstoff ungebleicht	4,4	2,4	0,9
13	Ritter-Kellnerscher Zellstoff ungebleicht	3,5	2,8	2,7

Die Hydrolysiergeschwindigkeit der Hydrozellulose ist nicht größer als die der merzerisierten Baumwolle und wesentlich kleiner als diejenige der Kunstseiden. Schwalbe nimmt an, daß jedem Hydratationsgrade eine Hydrolyse entspricht.

Während das Gemisch von Essigsäureanhydrid, Eisessig und etwas konzentrierter Schwefelsäure gewöhnliche Baumwollzellulose und merzerisierte Baumwolle ziemlich schnell in Zelluloseazetat überführt, wird Viskose von diesem Gemisch kaum angegriffen. Aehnlich soll es sich nach Croß mit der Bildung der Nitrozellulose verhalten, die sich ebenfalls mit Viskose schwieriger vollzieht als mit Baumwollzellulose.

In bezug auf Löslichkeit in Alkalien muß man mindestens 2 Gruppen von Hydratzellulosen unterscheiden. Diejenigen vom Typus „merzerisierte Baumwolle" sind im wesentlichen unlöslich in Natronlauge, während sich unter denjenigen vom Typus „Kunstseide" welche finden, die, wie Viskose, in 30%iger Natronlauge zur Auflösung gebracht werden können. Auch die durch Auflösung in konzentrierter Schwefelsäure und Fällen durch Eingießen in Wasser erzeugte Hydrozellulose ist in 11%iger Natronlauge löslich.

Alkalilösliche Hydratzellulosen sollen nach Croß beim Mahlen der Baumwollzellulose im Holländer entstehen, auch der Bleich- und Waschvorgang soll von Einfluß auf die Menge der alkalilöslichen Zellstoffhydrate — von Croß Hemizellstoff genannt — sein.

Die alkaliunlöslichen Hydratzellulosen zeigen gegen Alkalien verschiedenes Verhalten. Je nach dem Grade der Merzerisation werden verschiedene Mengen Natronlauge aufgenommen. Das gleiche gilt von Salzlösungen, z. B. Jodjodkaliumlösungen, Chlorzinkjodlösungen (beim

Auswaschen bleibt nachher das Jod zurück in Bindung an das Hydrat), ferner von Farbsalzlösungen. Mit letzteren beobachtet man eine Abnahme des Aufnahmevermögens bei den höchsten Graden der Merzerisation.

Die Konstitution dieser Hydratzellulosen ist ebensowenig klargestellt als diejenige der Baumwollzellulose. Sicher ist nur die Aufnahme von Wasser, die aus der Analyse und aus den Ausbeuten (z. B. bei der Viskosedarstellung) hat nachgewiesen werden können. Die Deutung dieser Wasseraufnahme ist aber noch durchaus strittig. Mercer nimmt bei der Einwirkung von Natronlauge auf Baumwolle eine chemische Verbindung an. Vieweg hat aus der Messung der Natronaufnahme, aus dem Kurvenknicke, den eine graphische Darstellung der erhaltenen Daten aufweist, auf chemische Verbindungen geschlossen (siehe S. 128). Salze geben aber, wie Hübner fand, fast völlig analoge Erscheinungen. Chemische Verbindung ist bei diesen nicht anzunehmen, allenfalls eine Doppelsalzbildung. Jedenfalls sind osmotische Vorgänge nicht von der Hand zu weisen, um so weniger, als nach den neuesten Untersuchungen die Cuticula bei der Merzerisation fast völlig erhalten bleibt. Bei der Einwirkung von Säuren könnte man vorübergehende Bildung von Estern annehmen (siehe S. 83). Nach Croß ist die Einwirkung der starken Säure, wie Schwefelsäure, ein Entwässerungsvorgang, der von einer Hydratisierung gefolgt wird. Croß und Bevan haben auch zeitweilig Konstitutionsänderung, Wanderung der CO-Gruppe angenommen. Bei der Viskose machen sich saure Eigenschaften bemerkbar (Widerstand gegen Esterifizierung).

Ob man in der Hydratisierung eine Abbaureaktion sehen kann, ist schwer zu entscheiden. Bei der Verwandlung von Zellulose in Viskose und Rückverwandlung dieser in Hydratzellulose ist kein Verlust durch lösliche Produkte zu bemerken, während ein solcher z. B. bei der Chlorzinkeinwirkung beobachtet wird. Andauernde Wirkung von Alkali auf Zellulose scheint jedenfalls eine Molekülverkleinerung herbeizuführen, da bei der Viskosedarstellung unter solchen Verhältnissen geringere Viskosität und größere Beständigkeit der Produkte nach Croß und Bevan konstatiert werden kann. Vieweg hat seinen Messungen der Natronlaugenaufnahme auch auf Abbau des Moleküls der Hydrozellulose geschlossen. Ein Abbau des Moleküls bei der Hydrozellulose wird allgemein angenommen, schwieriger ist die Vorstellung, daß die Zunahme der Festigkeit und Elastizität bei der merzerisierten Baumwolle einem Abbau des Moleküls zu verdanken sei. Die Hydratzellulosen haben durchweg größere Hydrolysiergeschwindigkeit als die gewöhnliche Baumwollzellulose. Deutlich treten aber wieder zwei Gruppen der Hydratzellulosen hervor. Die Kunstseidegruppe hat wesentlich höhere Hydrolysierungsgeschwindigkeiten als die Gruppe der merzerisierten Baumwolle.

Die Bildung der alkaliunlöslichen Hydrate ist für die Industrie vorteilhaft. Merzerisierte Baumwolle ist fast in jeder Beziehung ein wertvolleres Produkt als nicht merzerisierte. Die alkalilöslichen Hydrate aber sind direkte Verlustquellen. Nach Croß sind insbesondere Zellstoffe umso höherwertig, je weniger sie in Alkali löslich sind.

Zur Erkennung der Hydratzellulosen ist eine ganze Reihe von Methoden vorgeschlagen. Als einfachste und schnellste Methode muß die von Hübner zur Feststellung des Merzerisationsgrades angegebene Jodjodkalium- und Chlorzinkjodprobe gelten (siehe S. 130). Die beim Waschen mit Wasser nach Tränkung mit dem Reagens verbleibende Blaufärbung gibt ein gutes qualitatives Erkennungsmittel ab. Quantitativ wird sich die Hydratisierung nur schätzen lassen, wenn die zu vergleichenden Hydratzellulosen gleiche Oberflächen haben. Lose Faser und stark gedrehte Garne werden unter der Voraussetzung gleichen Hydratationsgrades verschiedene Intensität der Färbung zeigen.

Das gleiche gilt von der Knechtschen Prüfung des Merzerisationsgrades durch Ausfärben mit Benzopurpurin. Die Größe der Oberfläche verändert die Farbstoffaufnahme. Man kann nur Garn mit Garn oder lose Faser mit loser Faser vergleichen (siehe S. 135).

Auch die Methode der Natronabsorption von Vieweg ist nicht einwandfrei. Vieweg schüttelt mit verdünnter Natronlauge und mißt die Konzentration vor und nach dem Schütteln (siehe S. 127). Die gefundenen Unterschiede bemessen sich nur nach Zehntelkubikzentimeter und der Temperaturunterschied zwischen 15 und 20° C. verändert die Natronaufnahme gewaltig. Bei 15° C. tritt die Bildung der Natronlaugenverbindung des Kurvenknickpunktes bei einer Konzentration von 16% ein, bei 20° C. liegt sie bei etwa 20%. Ferner ist das Anwendungsbereich der Methode auf das Laugenintervall von 0—15% beschränkt.

Die Bestimmung der Kupferzahl und der Hydrolysierzahl, welche von Schwalbe vorgeschlagen ist, ist zur Erkennung des Hydratationsgrades geeignet (siehe S. 120).

VII. Verbindungen der Zellulose.

a) Mit Alkalien.

Die Einwirkung von Natronlauge auf Zellulose ist S. 68 (bei merzerisierter Baumwolle) beschrieben. Kalilauge wirkt in gleicher Weise. Beim Erhitzen der Zellulose mit Alkali auf 240° C. entsteht Oxalsäure, Protokatechusäure und etwas Brenzkatechin, dann Ameisensäure, Essigsäure und Wasserstoff (Beilstein I 1893, S. 1072).

Schwefelnatriumlösung wirkt ebenso wie Natronlauge auf Zellulose, jedoch schwächer ein (vgl. S. 71).

Baumwollengewebe werden beim Kochen in Kalkmilch merklich angegriffen, wenn man nicht gleichzeitig für vollkommenen Luftabschluß gesorgt hat (Muspratt I 1888, S. 1775).

Kalte konzentrierte Alkalien hydratisieren die Zellulose. Verdünnte kalte Alkalien scheinen in sehr abgeschwächtem Maße auch noch zu hydratisieren.

Verdünnte heiße Alkalien scheinen zunächst wirkungslos zu sein.

Bei längerer Einwirkung, besonders bei Luftzutritt, sollen sie Oxyzellulosen erzeugen und lösend wirken. Die Lösungswirkung ist beträchtlich bei längerem Kochen unter Druck (Schwalbe, Zeitschr. f. ang. Chemie 1907, S. 2166).

Heiße konzentrierte Alkalien führen die Zellulose in Azidzellulose über (Bumcke und Wolffenstein, Ber. 1899, S. 2499).

Aus $^1/_5$-Baryumhydroxydlösung nimmt Zellulose 3,82% $Ba(OH)_2$ bei 0° auf. Aus $^1/_{10}$-Strontiumhydroxydlösung nimmt sie bei 0° 2,18% $Sr(OH)_2$ auf. Stöchiometrische Verhältnisse sind aber daraus nicht abzuleiten (H. Wichelhaus und Vieweg, Ber. 1907, S. 441).

Stark chlorierte Baumwollen lösen sich teilweise in den Merzerisierungslaugen, die entstandene Oxyzellulose löst sich in Natronlauge unter Bildung eines Alkalizellulosats. Die alkoholische Natur gewisser OH-Gruppen in der Zellulose dürfte man dadurch bestätigt sehen (Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 1742) (vgl. S. 88).

b) Mit Metalloxyden.

Lösungen von Zellulose in Kupferoxydammoniak geben mit Bleisalzen Niederschläge von Zellulose mit Bleioxyd in wechselndem Verhältnis. Ebenfalls nimmt Zellulose aus Bleiessig Bleioxyd auf (Tollens, Kohlenhydrate I, 1898, S. 237). $C_6H_{10}O_5 . PbO$ entsteht langsam bei der Einwirkung von PbO auf eine Lösung von Zellulose in Kupferoxydammoniak (Beilstein I, 1893, S. 1072).

Mit essigsaurer Tonerde getränkte und getrocknete Zellulose schlägt Tonerde auf sich nieder, welche später in Farbbrühen den Farbstoff festhält und so in der Färberei als Beize dient. Bei späterem Lösen der so gefärbten Zellulose in Kupferoxydammoniak bleibt Tonerde mit Farbstoff zurück. Nach Bolley hat die Struktur der Baumwolle nichts mit dem Festhalten der Beize und Farbe zu tun, denn in Kupferoxydammoniak gelöst gewesene Baumwolle verhält sich wie die ursprüngliche (Tollens, Kohlenhydrate I, 1898, S. 238).

Uebersättigt man eine Lösung von Zellulose in Kupferoxydammoniak mit Säuren, so fällt die hydratisierte Hydrozellulose $(C_6H_{10}O_5)_4H_2O$ aus, die etwas Kupfer enthält. Dagegen wird mit Lauge eine blaue, natronhaltige Verbindung gefällt, die folgende Zusammensetzung hat: $(C_6H_{10}O_5)_4H_2O . 4Cu$ (Normann).

Fügt man dagegen Zucker zur Lauge, so entsteht ein smaragdgrüner Niederschlag, der auf 3 Moleküle Zellulose nur 2 Moleküle Kupfer enthält, dem also folgende Formel zukäme: $(C_6H_{10}O_5)_3OHCu_2$.

c) Verbindungen der Zellulose mit Mineralsäuren.

1. Mit Schwefelsäure.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Zellulose.

Auf S. 17 wurde bereits erwähnt, daß beim Lösen von Holzfaser in konzentrierter Schwefelsäure Holzschwefelsäure entsteht.

Zelluloseschwefelsäure bildet sich, wenn man Baumwolle in konzentrierter Schwefelsäure löst, mit Wasser verdünnt und die Lösung mit kohlensaurem Blei ($PbCO_3$) sättigt. Nach Fehling (A. 53, S. 135) kommt der Zelluloseschwefelsäure eine wechselnde Zusammensetzung zu. Reibt man Baumwolle in der Kälte mit Vitriolöl zusammen, so entstehen verschiedene Sulfonsäuren, welche zuweilen isomer sind und verschiedenes Drehungs- und Reduktionsvermögen besitzen. Die freien Sulfonsäuren sind amorph, äußerst hygroskopisch, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Kochen mit Wasser zersetzen sie sich ziemlich rasch in H_2SO_4 und Glykose. Schneller als durch Wasser werden die freien Sulfonsäuren durch Alkohol zersetzt (Beilstein I, 1893, S. 1072).

Konzentrierte kalte Säuren bestimmter Konzentration (z. B. Schwefelsäure, spez. Gew. 1,52—1,58) hydrolysieren die Zellulose (siehe S. 17). Die Hydrolyse ist durch das Auftreten von Reduktionsvermögen gekennzeichnet.

Durch Erhitzen von Zellulose mit 3%iger Schwefelsäure auf 60° C. entsteht Hydrozellulose. Diese Hydrozellulose ist in Kupferoxydammoniak löslich (Chem. Ztg. 1908, S. 288).

Die Menge Kupfer, welche bei der Reduktion von 100 g trockener Zellulose erhalten wird, hat Schwalbe „Kupferzahl" genannt. Die vorgenannte Hydrozellulose hat die Kupferzahl 5,6.

Konzentrierte kalte Säuren bestimmter Konzentration (z. B. Schwefelsäure, spez. Gew. 1,66—1,70) hydratisieren die Zellulose. Ein hydrolytischer Vorgang läuft nebenher.

Die Hydrozellulosen, welche durch Behandlung der Zellulose mit Schwefelsäure entstehen, unterscheiden sich durch ihr Reduktionsvermögen von der Baumwollzellulose und der merzerisierten Zellulose.

Murumow und Tollens (Ber. 1901, S. 1431) erhielten Hydrozellulose, wenn sie 50 g lufttrockene Baumwolle in 282 g Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,52—1,54 eintauchten und das Produkt nach 12 bis 14 Stunden mit Wasser, Alkohol und Aether auswuschen. Diese Hydrozellulose liefert beim Kochen mit Kalk und Wasser Isosaccharinsäure und amorphe Kalziumsalze. Bei dieser Hydrozellulose bewirkt Jodlösung

schwache, Chlorzinklösung starke Blaufärbung. Durch konzentrierte Natronlauge wird Gallertbildung, teilweise Lösung und Gelbfärbung hervorgerufen. In der alkalischen Lösung erzeugt verdünnte Salzsäure einen flockigen Niederschlag.

Nach dem Patent vom 17. Jan. 1906 Nr. 193112, Kl. 89i, wird Zellulose mittels konzentrierter Mineralsäure bei gewöhnlicher Temperatur und unter dem Druck der Atmosphäre in Azidzellulose übergeführt. Diese wird durch Verdünnen mit Wasser abgeschieden, von der Säure getrennt und durch Kochen mit verdünnter Mineralsäure unter etwas höherem Drucke als dem der Atmosphäre in Traubenzucker umgewandelt.

Verdünnte Säuren hydrolysieren und führen zum Zucker. Durch Einwirkung starker Säuren bestimmter Konzentration läßt sich eine Merzerisation der Baumwolle erreichen (vgl. S. 71, 134).

Auf S. 18 wurde bereits erwähnt, daß durch 1—2 Minuten langes Eintauchen von lufttrockenem Papier in 73—77%ige Schwefelsäure und sofortiges Auswaschen Pergamentpapier hergestellt wird. Es scheint ein Hydratisierungsprodukt entstanden zu sein. Das Pergamentpapier zeigt ebenso wie die merzerisierte Baumwolle eine außerordentlich gesteigerte Festigkeit. Beide haben ein durchscheinendes Aussehen. Bei der Herstellung beider findet starke Kontraktion statt. Dagegen unterscheiden sie sich durch das Reduktionsvermögen, welches bei der merzerisierten Baumwolle gering, beim Pergament recht deutlich ist. Bei der Herstellung des Pergaments wird der Vorgang der Hydratisierung von dem der Hydrolyse begleitet. Nachstehend sind die Kupferzahlen einiger Hydrozellulosen und Zellulosen angegeben, wie sie Schwalbe ermittelt hat (Schwalbe, Zeitschr. f. ang. Chemie 1907, S. 2166).

Nr.	Substanz	Kupferzahl	Hygroskopisches Wasser
1	Baumwollsatin, gebleicht, ausgekocht, gemahlen	0,014	7,8
2	Pergament aus Baumwollsatinpapier	1,9	10,1
3	Technisches Pergament	4,2	—
4	Pergament aus loser Faser	7,7	5,4
5	Hydrozellulose, Baumwollsatin in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, mit Wasser gefällt	7,9	5,8
6	Hydrozellulose aus Baumwollsatin m. 45° Bé. Schwefelsäure	3,9	6,3
7	Hydrozellulose aus Baumwollsatin mit Salzsäuregas	4,0	3,8
8	Hydrozellulose aus Filtrierpapier mit Salzsäuregas	5,6	1,2
9	Hydrozellulose aus Baumwollsatin m. 3%iger Schwefelsäure	5,6	3,6
10	Hydrozellulose aus Verbandwatte m. 3%iger Schwefelsäure	5,2	—
11	Hydrozellulose aus Pergament mit 3%iger Schwefelsäure	8,7	6,0
12	Hydrozellulose aus merzerisierter Baumwolle mit 3%iger Schwefelsäure	8,8	6,3

Nach den Untersuchungen von G. Büttner und J. Neumann (Zeitschrift f. ang. Chemie 1908, S. 2609) bilden sich bei der Behandlung von reiner Zellulose mit Schwefelsäure schwer zu identifizierende Zellulosederivate, wahrscheinlich Gemische von Hydrozellulose, Oxyzellulose und unveränderter Zellulose. Arbeitet man dagegen unter geeigneten, ganz bestimmten Bedingungen, so erhält man einheitliche Zellulosederivate, denen die allgemeine Formel $(C_6H_{10}O_5)_n . H_2O$ zukommt.

Zellulose (Verbandwatte, Filtrierpapier) mit 4%iger Schwefelsäure getränkt und im geschlossenen Gefäß 8 Stunden auf 75° C. erwärmt, gab eine Hydrozellulose, welche der Formel

$$(C_6H_{10}O_5)_6 . H_2O \quad \text{oder} \quad (C_6H_{10}O_5)_3 . H_2O$$

entspricht.

Die Zellulose bildet verschiedene Hydratationsstufen. Die Bedingungen, unter denen sich diese oder jene Stufe bildet, sind noch nicht völlig geklärt.

Die Eigenschaften der Hydrozellulosen von der einen oder der anderen Zusammensetzung sind gleich.

Die Hydrozellulose stellt ein vollkommen weißes Pulver dar von sandigem Griff und ist gegen Säuren und Alkalien äußerst widerstandsfähig. Von verdünnter Schwefelsäure wird sie selbst beim Kochen gewöhnlich nicht verändert. Ob aber durch diese Behandlung unter gewissen Bedingungen die eine Hydratationsstufe in die andere übergeführt werden kann, ist noch nicht festgestellt. Mit kalter konzentrierter Schwefelsäure geht die Hydrozellulose in Lösung, ebenso mit rauchender Salpetersäure, während sie Kali- oder Natronlauge selbst beim Kochen nur gelb anfärbt. Ferner ist sie löslich in Kupferoxydammoniak. Versetzt man Hydrozellulose mit Essigsäureanhydrid und gibt sodann etwas konzentrierte Schwefelsäure hinzu, so tritt unter heftiger Reaktion Lösung ein. Beim Verdünnen mit Wasser fällt das gebildete Zelluloseazetat in Form von weißen bis bläulichen Flocken aus. Hydrozellulose wird von Chlorzinkjod und ebenso von einer Jodjodkaliumlösung blau angefärbt und reduziert Fehlingsche Lösung sowie ammoniakalische Silbernitratlösung. Vollkommen rein verträgt sie Temperaturen von über 100° C. ohne die geringste Aenderung. Enthält sie noch Spuren von freier Schwefelsäure, so zersetzt sie sich beim Erwärmen ziemlich rasch. Die Hydrozellulose geht viel schneller in Glykose über als gewöhnliche Zellulose und bildet das Zwischenprodukt bei der Verzuckerung der Zellulose.

Nach H. Ost und F. Westhoff (Chem. Ztg. 1909, S. 197) haben die Hydrozellulosen im entwässerten Zustande die Zusammensetzung nach Formeln wie $C_{60}H_{102}C_{51}$, $C_{36}H_{62}O_{31}$, $C_{24}H_{42}O_{21}$ usw. ganz wie die hydrolytischen Abbauprodukte der Stärke, die Dextrine.

Es sind eine große Anzahl von Versuchen ausgeführt, die Zellulose durch Schwefelsäure in Zucker überzuführen (H. Braconnot, Dinglers

Journal 1, S. 312; Arnould, Dinglers Journal 134, S. 219; Pelouze, Dinglers Journal 150, S. 394; Varrentrapp, Dinglers Journal 181, S. 233).

Simonsen (Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 2354) führte zellulosehaltige Materialien in Zucker über mit Hilfe von 0,4—0,8%igen Säuren bei 7 Atmosphären Druck und darüber. Der Prozeß soll in 10—30 Minuten beendet sein. Er gewann aus 1 kg Holz 60 g Alkohol.

Simonsen (Zeitschr. f. ang. Chemie 1898, S. 195) stellte ferner Versuche an über den Einfluß des Druckes, der Wassermengen, der Inversionszeit und der Säuremengen bei der Inversion zellulosehaltiger Materialien. Er gelangte bei Anwendung von Sulfitzellulose zu Zuckerausbeuten von 45% (mit Fehlingscher Lösung bestimmt). Bei den Versuchen mit Sägespänen findet er die vorteilhafteste Ausbeute bei 1/4stündigem Erhitzen von 100 g Sägespänen mit 500 ccm 0,5%iger Schwefelsäure unter 9 Atmosphären Druck. Die Vergärungsversuche des erhaltenen Zuckers führten nur bei wenigen Versuchen zu positiven Resultaten. Aus 100 g Sägespänen wurde als Höchstausbeute 6,5 ccm absoluter Alkohol erhalten.

Theo Körner (Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 2353) hat die verschiedenen Verfahren der Bildung von Alkohol aus zellulosehaltigen Materialien geprüft. Die größte Ausbeute an Alkohol ergab die prozentual den höchsten Zellulosegehalt besitzende Sulfitzellulose mit durchschnittlich 12,83 g Alkohol aus 100 g Ausgangsmaterial. Es ist dies die doppelte Menge des aus Holz zu erhaltenden Alkohols. Da das Holz ungefähr 50% Zellulose enthält, scheint das ein untrüglicher Beweis dafür, daß der entstandene Zucker der Zellulose entstammt und nicht dem Lignin.

Die Zusätze von schwefliger Säure erwiesen sich als die Zuckerbildung hindernd.

Der Zusatz von Oxydationsmitteln verminderte in den meisten Fällen die Bildung von Zucker; nur beim Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd konnte eine höhere Ausbeute erzielt werden; beim Holze eine bis 50% der sonst zu erhaltenden Alkoholmenge betragende Zunahme. Da die Ausbeute an Alkohol aus Hydrozellulose den Höchstwert von 17,95% erreicht, so liegt der Schluß nahe, daß das Wasserstoffsuperoxyd die Zellulose in Hydrozellulose umwandelt und dieser die größere Zuckerbildung zu verdanken ist.

Die Hydrozellulose, deren Formel wir als $C_{12}H_{22}O_{11}$ annehmen wollen, können wir unter Zugrundelegen der einfachsten Zelluloseformel uns aus 2 Molekülen Zellulose durch Aufnahme von 1 Molekül Wasser entstanden denken:

$$\underset{\text{Zellulose}}{2\,C_6H_{10}O_5} + H_2O = \underset{\text{Hydrozellulose}}{C_{12}H_{22}O_{11}}$$

Ulzer (Fischer, Jahresber. d. Chem. Technologie 1905 II, S. 192) erhält Hydrozellulose, wenn er Baumwolle mit 4%iger Schwefelsäure gut tränkt, ausdrückt, an der Luft trocknen läßt, 8 Stunden auf 75° C. er-

wärmt, die Masse zerdrückt, mit viel Wasser wäscht, mit verdünnter Sodalösung alkalisch macht, nochmals mit viel Wasser wäscht, abpreßt, die Preßkuchen zerkleinert, an der Luft trocknet und die Masse fein zerreibt.

Körner (Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 2357) hat aus 100 g dieser Hydrozellulose durch Kochen mit 1250 ccm 0,5%iger Schwefelsäure 3 Stunden lang bei 153—160,5° C. unter Druck und Vergärenlassen des entstandenen Zuckers 17,95 g Alkohol erhalten.

Bei der Verzuckerung von zellulosehaltigen Materialien mittels verdünnter Schwefelsäure angewandte Oxydationszusätze, wie Kaliumbichromat, Kaliumpersulfat und Ozon, sind zu starke Agenzien; sie oxydieren die Zellulose über die Hydrozellulose hinweg zu anderen Substanzen.

Im allgemeinen ist also die Ausbeute an Alkohol durch Hydrolyse des Holzes eine recht geringe (25%), wenn man bedenkt, daß aus 100 g Zellulose 56,91 g Alkohol entstehen können. Es liegt darum die Annahme nahe, daß aus dem Zellulosekomplex $(C_6H_{10}O_5)_n$ nur ein Teil abgespalten und in vergärbaren Zucker überführbar ist.

Ihrer chemischen Zusammensetzung nach zerfallen die Kohlenhydrate in 4 Gruppen (Ernst Schmidt, Pharmaz. Chemie 1896, S. 771):

1. Die der Traubenzuckergruppe $C_6H_{12}O_6$ angehörenden Kohlenhydrate sind als Aldehyde und Ketone der 6atomigen Alkohole $C_6H_5(OH)_6$ anzusprechen, gebildet durch Umwandlung einer Gruppe $CH_2 . OH$ in COH, oder einer Gruppe CH . OH in CO. Sie enthalten noch 5 Hydroxyle, tragen somit den Charakter 5atomiger Alkohole. Dieselben werden durch naszierenden Wasserstoff infolge der Ueberführung der Aldehydgruppe COH in die primäre Alkoholgruppe CH_2OH oder der Karbonylgruppe CO in die sekundäre Alkoholgruppe CH . OH in 6atomige Alkohole $C_6H_8(OH)_6$ verwandelt.

2. Die der Rohrzuckergruppe $C_{12}H_{22}O_{11}$ angehörenden Kohlehydrate sind als anhydridartige Verbindungen der der Traubenzuckergruppe angehörenden Zuckerarten zu betrachten, entstanden durch Vereinigung zweier Moleküle $C_6H_{12}O_6$ unter Austritt eines Moleküls H_2O. Sie enthalten 8 Hydroxylgruppen, tragen somit den Charakter 8atomiger Alkohole.

3. Die Kohlenhydrate der Melitosegruppe $C_{18}H_{32}O_{16}$ fungieren als 11atomige Alkohole. Sie sind anzusehen als eine Verbindung gleicher Moleküle der Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$ und $C_6H_{12}O_6$ unter Austritt eines Moleküls Wasser. Unter Glykosiden versteht man esterartige Verbindungen der Zuckerarten mit Alkylen, bei denen das Kohlehydrat die Rolle einer Säure spielt.

4. Die der Zellulosegruppe angehörenden Verbindungen haben die empirische Formel $C_6H_{10}O_5$ oder richtiger $(C_6H_{10}O_5)_n$. Ihrer Konstitution nach sind dieselben bisher wenig bekannt, obschon sie meist den Charakter 3atomiger Alkohole tragen. Man kann sie entstanden denken

durch Austritt eines Moleküls Wasser aus den Verbindungen der vorhergehenden 3 Gruppen.

Die den Formeln $C_6H_{10}O_5$, $C_{12}H_{22}O_{11}$ und $C_{18}H_{32}O_{16}$ entsprechenden Kohlenhydrate können somit als die Anhydride der nach der Formel $C_6H_{12}O_6$ zusammengesetzten Körper angesehen werden. Ist es bis jetzt auch noch nicht gelungen, Verbindungen der Formel $C_6H_{12}O_6$ durch Wasserentziehung in jene Anhydride zu verwandeln, so gehen letztere doch umgekehrt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder durch Einwirkung von Fermenten, durch Aufnahme von Wasser (Hydrolyse) leicht in Kohlenhydrate der Formel $C_6H_{12}O_6$ über:

$$C_{18}H_{32}O_{16} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{12}H_{22}O_{11}$$
$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6$$
$$C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_{12}O_6$$

vgl. S. 132.

2. Mit Salpetersäure.

Die Eigenschaften der Zellulose lassen darauf schließen, daß sie Hydroxylgruppen enthält. Ihre Formel ist $C_6H_{10}O_5$. Die Größe des Moleküls ist nicht bekannt. Wir wollen die Formel der Zellulose $(C_6H_{10}O_5)_n$ schreiben. Da Hydroxylgruppen wahrscheinlich vorhanden sind, kann man sie als einen Alkohol betrachten von der Formel

$$[C_6H_5(OH)_5]_n$$

vgl. S. 136.

Diese Annahme wird gestützt durch die Tatsache, daß Zellulose bei der Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure einen Salpetersäureester der Zellulose bildet.

Um Zellulose zu nitrieren, wendet man ein Gemisch von konzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure an. Man nimmt an, daß letztere das bei der Reaktion freiwerdende Wasser bindet (siehe S. 91):

$$C_6H_5(OH)_5 + 3\,HNO_3 = C_6H_5(OH)_2(ONO_2)_3 + 3\,H_2O.$$

Je nach dem Wassergehalt der Mischsäure entstehen Nitrozellulosen von höherem oder geringerem Stickstoffgehalt. Als höchsten Stickstoffgehalt, welchen man bei chemisch beständiger Nitrozellulose erreichen kann, möchte ich etwa 13,7 % N ansehen, vgl. S. 138 (siehe Lunge, Zeitschr. f. ang. Chemie 1901, S. 515; Guttmann, Die Industrie der Sprengstoffe 1895, S. 372; Eder, Ber. 13, S. 169; Hoitsema, Zeitschr. f. ang. Chemie 1898, S. 173; Vieille, Bull. soc. Chim. 39, S. 527).

Wenn einige Autoren einen höheren Stickstoffgehalt gefunden haben, so liegt das daran, daß die Nitrozellulose nicht bis zur chemischen Beständigkeit gewaschen war, so daß 1 g nach 2stündigem Erhitzen au

132° C. nicht mehr als 2,5 ccm NO abspaltet (Methode von Bergmann und Junk, Zeitschr. f. ang. Chemie 1904, S. 982).

R. Rassow und W. v. Bongé haben ermittelt, wie sich Zellulose gegen möglichst wasserfreie Salpeter- und Schwefelsäure, einzeln und in Gemischen, verhält (Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 732). Starke Schwefelsäure für sich allein löst Zellulose zu einer Flüssigkeit, die beim Eingießen in Eiswasser keine Ausscheidung von unveränderter Zellulose mehr gibt. Anderseits verwandelt sich Zellulose, bei der Behandlung mit 99,7 %iger Salpetersäure allein, in eine schleimige Masse, die beim Eintragen in eiskaltes Wasser halbfest und stückig wird.

Bei der Einwirkung eines Gemisches von wasserfreier Schwefelsäure und Salpetersäure auf Zellulose tritt erst dann Bildung von in Wasser unlöslichen Salpetersäureestern ein, wenn auf 7 Teile Schwefelsäure mindestens 1 Teil Salpetersäure zur Anwendung gelangt. Die dabei entstehende Nitrozellulose ist kurzfaserig und enthält bis zu 37,8 % unveränderte Zellulose. Mit steigendem Salpetersäuregehalt der Nitriersäure steigt der Stickstoffgehalt der Nitrozellulose. Rassow und v. Bongé erhielten als höchste Nitrierungsstufe eine Nitrozellulose mit 13,48 % N. Bei Verwendung von 1 Teil Schwefelsäure und 3 Teilen Salpetersäure findet eine plötzliche Abnahme des Stickstoffgehalts der Nitrozellulosen statt.

Der Gehalt der Nitriersäure an Salpetersäuremonohydrat kann bei der Herstellung im Großbetriebe zwischen 15 und 35 %, der an Schwefelsäuremonohydrat zwischen 65 und 80 % schwanken.

Mit dem höheren Wassergehalt der Nitriersäure steigt die Löslichkeit der Nitrozellulose in Aetheralkohol. Bei 10 % Wasser der Mischsäure sind etwa 6 % der Nitrozellulose, bei 15 % Wasser 90—100 % der Nitrozellulose in Aetheralkohol löslich. Bei 18—20 % Wasser der Nitriersäure wird die Nitrozellulose in absolutem Alkohol und auch in wasserhaltigem Alkohol (von 95° Tralles) löslich. Bei letzterer Nitrozellulose wird die Baumwollfaser stark von der Nitriersäure, namentlich bei hoher Nitriertemperatur, angegriffen, so daß man die Nitrierzeit auf wenige Minuten beschränken muß.

B. Herstein hat Baumwolle mit einer Mischsäure von

63 % H_2SO_4
10 „ HNO_3
27 „ H_2O

unter + 20° C. einige Minuten behandelt. Er erhielt eine gelatinöse durchscheinende Masse, welche mit kaltem Wasser ausgewaschen und durch Pressen vom Wasser befreit wird. Das Produkt enthält 4,5 % N, ist in Aether, Alkohol, Azeton, Amylazetat oder einer Mischung dieser Flüssigkeiten unlöslich, gelatiniert bei inniger Berührung mit Aetzalkalien sehr

schnell und bildet eine plastische durchscheinende Masse, die geformt und nach der Trocknung beliebig bearbeitet werden kann (Chem. Ztg., Repert. 1908, S. 220).

Berl und Klaye (Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1907, S. 386) untersuchten, welchen Einfluß der Wassergehalt der Mischsäure auf die Nitrozellulose ausübt. Sie benutzten Mischsäure, welche gleiche Teile Schwefelsäure und Salpetersäure und wechselnde Mengen Wasser enthielt.

Wasser im Säuregemisch %	N %	Ausflußzeit einer 2%igen Azetonlösung in Sek.	Relative Zahlen, bezogen auf Zellulosenitrat 13,50 N = 10 000
11,50	13,50	322 465	10 000
13,20	13,20	18 681	578
15,49	12,48	16 227	503
20,58	10,41	1 800	56
25,31	9,09	474	15
Nitroxyloidin. Zellulose in H_2SO_4 gelöst, Eingießen d. Lösung in Salpetersäure	12,40	37	1
	Azeton	35	—

Durch die Vermehrung des Wassergehaltes der Mischsäure erfolgt neben Verminderung des Stickstoffgehaltes des entstehenden Produktes gleichzeitig eine Spaltung des komplexen Zellulosemoleküls, die in der stark verminderten Reibung der 2%igen Azetonlösung zum Ausdruck kommt.

Die Nitriertemperatur hält man bei der Herstellung der Nitrozellulose gewöhnlich auf 15—20° C. Bei höherer Temperatur steigt der Stickstoffgehalt der Nitrozellulose in geringem Maße.

Die Nitrierzeit wird höchstens auf 1 Stunde ausgedehnt. Man kann jedoch eine viel kürzere Zeit anwenden, wenn die Baumwolle eine gute Aufsaugefähigkeit für Nitriersäure besitzt.

Die Nitrozellulosen geben

1. an Alkalien wechselnde Mengen von Salpetersäure ab unter Bildung von Nitrozellulosen mit geringerem Stickstoffgehalt;
2. beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure wird aus ihnen schon in der Kälte fast alle Salpetersäure ausgetrieben;
3. beim Kochen mit Eisenchlorür und Salzsäure wird der gesamte Stickstoff als Stickoxyd abgespalten;
4. durch Kalium- und Ammoniumsulfhydrat wird die Nitrozellulose in Oxyzellulose übergeführt.

Diese Reaktionen lassen sich nur aus der Annahme eines Salpetersäureesters für die Nitrozellulose erklären.

Croß und Bevan und Jenks (Ber. 1901, S. 2496) sehen die Wirkung der Schwefelsäure der Mischsäure beim Nitriervorgang nicht nur in der Rolle als wasserentziehendes Mittel, sondern sie sind der Anschauung, daß als erstes Einwirkungsprodukt der Mischsäuren ein gemischter Salpeter-Schwefelsäure-Ester entsteht, der beim Waschen unter Abspaltung der gebundenen Schwefelsäurereste in reinen Salpetersäureester übergeht. Saposchnikow (Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1906, S. 453) hat die Dampfdrucke der Salpetersäure in Salpetersäure-Schwefelsäure-Wasser-Gemischen bestimmt und die gemessenen Dampfdrucke mit dem Stickstoffgehalt der entstandenen Zellulosenitrate verglichen. Er kommt zu dem Schluß, daß die Nitrierung der Zellulose nur dann eintritt, wenn die Salpetersäure in der Nitriersäure entweder als wasserfreies Hydrat HNO_3 oder als Hydrat $HNO_3 + H_2O$ vorhanden ist.

Nach K. Kullgren (Chem. Ztg., Repert. 1908, S. 306; Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1908, Bd. 3, S. 146) ist die übliche Erklärung der Wirkung der Schwefelsäure bei der Nitrierung der Zellulose, nämlich als wasserbindendes Agens, insofern unrichtig, als ihre Wirkung in der Zersetzung der von Küster und Kremann (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1904, Bd. 41, S. 1) nachgewiesenen Hydratationsstufen der Salpetersäure ($HNO_3 + H_2O$ und $HNO_3 + 3\,H_2O$) und Rückbildung des reinen Monohydrates (HNO_3), dem allein die stark nitrierende Wirkung auf Zellulose zuzuschreiben ist, besteht. Die relative Menge des Monohydrats zur Schwefelsäure spielt nach den Untersuchungen Saposchnikows nur eine untergeordnete Rolle. Es lassen sich demnach auch mit stark verdünnten Säuren hochnitrierte Zellulosen darstellen, wenn nur ein genügend hoher Ueberschuß an Schwefelsäure vorhanden ist, um alle Salpetersäure in das Monohydrat überzuführen.

Die Hinzufügung von Schwefelsäure hat demnach den Zweck, die Verdünnung der Salpetersäure während der Nitrierung möglichst hintanzuhalten. Daneben scheint sie die Nitrierung durch Bildung von Schwefelsäureestern resp. gemischten Salpetersäure-Schwefelsäureestern zu erleichtern und den oxydativen Einfluß der Salpetersäure auf das organische Material zu verringern (Berl und Watson Smith jun., Ber. 1908, S. 1837).

Auch der Zusatz von Phosphorpentoxyd ist nicht imstande, den Nitrierprozeß zu beschleunigen und einen höheren Stickstoffgehalt der Nitrozellulose zu erzielen (H. Martinsen, Chem. Ztg. 1907, S. 269).

Wenn man in der Praxis mit einem großen Ueberschuß an Schwefelsäure arbeitet, so hat dies seinen Grund darin, daß sich die Regenerierung der Säuren leichter ermöglichen läßt und daß der Verlust an

Salpetersäure durch die mit Säure getränkte Nitrozellulose bedeutend verringert wird.

C. Napier Hake und Markus Bell (Zeitschr. f. ang. Chemie 1909, S. 1772) fanden bei der Nitrierung mit Schwefel-Salpetersäure in den Nitrierungsprodukten immer gebundene Schwefelsäure. Nach ihrer Ansicht beruht die Bildung von gemischten Estern auf verzögerter Nitrierung, teilweiser Lösung und Gelatinierung von Zellulose durch Schwefelsäure und nachfolgender Fixierung durch Salpetersäure. Die Menge der Schwefelsäureester ist bestimmt durch das Verhältnis von Schwefel- und Salpetersäure im Nitriergemisch. Die in Reaktion tretenden Mengen der Säuren sind durch die Dichtigkeit des Zellulosematerials bestimmt.

Berl und Klaye (Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1907, S. 403) glauben, daß beim Nitrierprozeß die Schwefelsäure dazu neigt, die entstandenen Salpetersäureester zu verseifen. Von der Eigenschaft der Schwefelsäure, Zellulosenitrate zu verseifen, wird bei der nitrometrischen Analyse nach Lunge Gebrauch gemacht. Nach Berl und Klaye tritt sie auch bei der Einwirkung von Mischsäure auf. Diese Wirkung der Schwefelsäure ist die Ursache, daß die Veresterung der Zellulose nicht bis zum Maximum (der höchsten Nitrierungsstufe), sondern nur bis zu einem Stickstoffgehalt von ungefähr 13,47 % N führt:

$$C_{24}H_{29}O_9(ONO_2)_{11} = 13{,}47\ \%\ N.$$

Berl und Klaye haben Zellulose mit Hilfe von Salpetersäureanhydrid nitriert und eine Nitrozellulose mit 13,56 % N erhalten.

Nicht nur die Schwefelsäure wirkt verseifend, die gleiche Wirkung der Salpetersäure ist nicht zu vernachlässigen. Das bei der Nitrierung der Zellulose mit N_2O_5 abgespaltene Wasser hat aus dem Salpetersäureanhydrid Salpetersäure gebildet und die geringe Menge dieser hat genügt, um eine partielle Verseifung durchzuführen und als Endprodukt zweier im entgegengesetzten Sinne wirkenden Reaktionen, einerseits der Esterbildung, anderseits der Esterverseifung, resultiert ein Produkt mit 13,86 % N, welches von der 12fachen Nitrierungsstufe

$$C_{24}H_{20}(OH)_8(ONO_2)_{12} = 14{,}17\ N$$

noch um 0,3 % N niedriger liegt. Läßt man Salpetersäure allein auf Zellulose einwirken, so nitriert diese nicht nur, sondern oxydiert auch, wobei neben Zuckersäuren, Schleimsäure und Oxalsäure auch Produkte gebildet werden, welche Fehlingsche Lösung außerordentlich stark reduzieren (E. Berl und Watson Smith jun., Ber. 1908, S. 1837).

Wenn man die Bildung der Zellulosenitrate als einen reinen Esterifizierungsvorgang betrachtet, so muß jedem Säuregemisch ein Zellulosenitrat bestimmter Zusammensetzung angehören, vorausgesetzt, daß sich zwischen gebildetem Ester und Säure Gleichgewicht eingestellt hat. Es

müßte möglich sein, weniger nitrierte Produkte zu höheren und höher nitrierte zu weniger nitrierten umzunitrieren. Es resultiert ein Gleichgewichtszustand, der durch die nitrierende resp. verseifende Wirkung des Säuregemisches gegeben ist. Es ist möglich, mit starker Mischsäure (bis 11% H_2O) Baumwolle und niedrige Nitrierungsprodukte in höhere von annähernd gleichem Stickstoffgehalt umzuwandeln.

Dagegen nehmen höher nitrierte Zellulosenitrate (z. B. mit 13,5% N) bei der Behandlung mit schwächerer Mischsäure (18—20% H_2O) nicht in gleichem Maße im Stickstoffgehalt ab, wie solcher beim Nitrieren von Baumwolle erreicht wird. Der Grad der Nitrierung ist bei genügender Einwirkung der Mischsäure auf die Zellulose eine Funktion der Zusammensetzung der Nitriersäure (E. Berl und Watson Smith jun., Ber. 1908, S. 1837).

Berl und Klaye nehmen an, daß die Eigenschaft der Zellulosenitrate von gleichem Stickstoffgehalt, in Alkoholäther sowohl löslich als auch unlöslich zu sein, mit der verschiedenen Molekulargröße der Salpetersäureester erklärt werden muß (vgl. S. 137). Die Vorbereitung der Baumwolle ist jedoch auch von Einfluß, da bei gleicher Zusammensetzung der Nitriersäure die Löslichkeit in Alkoholäther zunimmt, je nachdem normal vorbereitete, merzerisierte oder stark gebleichte Baumwolle verwendet wurde (siehe S. 141).

Lederer (Zeitschr. f. d. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen 1907, S. 75, D.R.P. 179 947 Kl. 12,0) hat azetylierte Nitrozellulosen hergestellt. Nitrozellulose wird mit Azetylchlorid oder Essigsäureanhydrid mit oder ohne Anwendung eines Kondensationsmittels, bei einer unter 60° C. liegenden Temperatur in Wechselwirkung gebracht.

Bei erhöhter Temperatur bzw. verlängerter Einwirkung findet gleichzeitig eine Abspaltung von Nitrogruppen statt.

Nach Häusermann (Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen, 1908, S. 121) liefert die Zellulose mit Salpetersäure sowohl Additions- als auch Substitutionsprodukte. Baumwolle nimmt innerhalb weniger Minuten 3—35% ihres Gewichts an Salpetersäurehydrat auf, wenn sie in Form von nicht fest gezwirntem Garn in kalte Salpetersäure von 1,1—1,45 spezifischem Gewicht getaucht wird. Die durch Abpressen der überschüssigen Säure und 3—4tägiges Trocknen im luftverdünnten Raum über gebranntem Kalk gewonnenen Präparate, die Knecht (Ber. 1904, S. 549) als labile Nitrate der Zellulose bezeichnet, sind Additionsprodukte, weil sie beim Behandeln mit kaltem Wasser die aufgenommene Säure abspalten und ein Fasermaterial hinterlassen, das sich von dem ursprünglichen in chemischer Hinsicht dadurch unterscheidet, daß es — wie merzerisierte Baumwolle — in Jodjodkaliumlösung eine schwarzblaue, beim Waschen mit Wasser wieder verschwindende Färbung

annimmt. Knecht betrachtet dieses Produkt als Zellulosehydr
es für wahrscheinlich, daß das Hydrat aus dem Additionspro
Austausch von Salpetersäuremolekülen gegen Wassermoleküle ge

Falls das Baumwollgarn nicht aus der Säure herausgenomme
mit derselben in Berührung gelassen wird, so tritt unter Zerfa
Bildung löslicher Substanzen eine sehr langsam verlaufende I
bzw. Hydrolyse ein, neben welcher sich wohl auch Oxydatic
abspielen können. Solange Faserreste in der Flüssigkeit
sind, zeigen diese die Eigenschaft, sich mit Jodjodkaliumlösun
blau zu färben. Der stets unerhebliche Stickstoffgehalt derselb
indessen, daß nennenswerte Mengen von Salpetersäureestern
bildet werden.

Ganz anders verhält sich die Zellulose gegen Salpetersäı
spezifisches Gewicht 1,45 übersteigt. Bei genügend langer
verwandelt sich Baumwolle, wie auch Holzzellulose in Salpeter
die im Gegensatz zu den Additionsprodukten oder labilen Nitr
Wasser durchaus beständig sind und sich nach dem Entsäuern
jodkalium nicht färben. Durchtränkt man die Zellulosefasern
schüssiger Säure von der angegebenen Konzentration und en
dann nach kürzerer oder längerer Zeit — jedoch vor Beend
Einwirkung — die Flüssigkeit, so färbt sich das Produkt m
kalium schwarzblau, trotzdem es unter Umständen bis gegen 1
stoff in fest gebundener Form enthält. Hieraus geht hervor, daß
lose auch mit starker Salpetersäure zunächst zu einem Additic
zusammentritt, das dann in Berührung mit überschüssiger S
oder weniger rasch Wasser abspaltet und dadurch in den Este

Auch die Beobachtung (Zeitschr. f. ang. Chemie 1907, S.
Baumwollgewebe durch verhältnismäßig kurzes Eintauchen in
säure von 1,4—1,5 spezifischem Gewicht und darauffolgendes
durch konzentrierte Schwefelsäure in Nitrozellulose umgewan
läßt sich nur durch die Bildung einer Additions- oder auch Ab
verbindung zwischen Zellulose und Salpetersäure erklären, d
dem Gewebe lediglich aufgesaugte Salpetersäuremenge für di
eines Esters mit etwa 12 % Stickstoff nicht ausreichend ersche

In Uebereinstimmung mit der von Nef (Chem. Zentralbl
I 337) ausgesprochenen Ansicht, daß zwei Substanzen, die chen
einander reagieren, zunächst zu einem Additionsprodukt zusam
das dann der Dissoziation unterliegt, verläuft auch die Bildung
zellulose in zwei deutlich erkennbaren Phasen.

Die durch Eintauchen von Baumwolle in schwache Sal
und darauffolgendes Entsäuern gewonnenen Präparate enthal
Zellulosehydrat noch wechselnde Mengen unveränderter Zellulc

Zu einem von Zellulose freien Hydrat gelangt man dagegen durch Denitrieren von Nitrozellulose mit Alkalisulfhydratlösungen. Die hinterbliebenen Fasern färben sich mit Jodjodkalium schwarzblau und verlieren diese Eigenschaft durch abermaliges Nitrieren. Dieses Zellulosehydrat unterscheidet sich sehr bestimmt von der Girardschen Hydrozellulose. Es löst sich in kalter 10%iger Natronlauge und in konzentrierter Salzsäure und läßt sich aus dieser Lösung in amorpher Form als Azidzellulose ausfällen (siehe S. 107).

A. Voigt in Schönebeck a./Elbe (Chem. Ztg. Repert. 1907, S. 474) trägt 1 Teil ausgewaschene und getrocknete Zellulose bei einer Temperatur von 2—3° C. in 5 Teile konzentrierte Schwefelsäure ein. Durch Umrühren entsteht eine breiige Masse, zu welcher, nach vollständiger Zerstörung der Faserstruktur, 2 Teile konzentrierter Salpetersäure zugegeben werden. Nach 2—3 Stunden bildet die erstarrte Masse einen festen Kuchen, der mit großen Mengen Wasser ausgewaschen wird.

Die Patronenfabrik Saxonia, Köln (D.R.P. Nr. 198284, Kl. 78c) (Chem. Zentralbl. 1908, S. 1912) stellt Nitroprodukte der Oxy- und Hydrozellulosen her. Zellulose wird mit einem Gemisch von Schwefelsäure und wenig Salpetersäure unter ständiger Kühlung so lange behandelt, bis die Mischung anfängt breiig zu werden, die Zellulose aber noch nicht gelöst ist, worauf die Nitrierung durch sofortige Zugabe der für den jeweiligen Nitrierungsgrad nötigen Menge konzentrierter Salpetersäure geschieht und das Produkt entsäuert und ausgewaschen wird.

Ich habe 100 g Baumwolle unter Umrühren in ein kaltes Gemisch eingetragen, bestehend aus

3,0 kg Schwefelsäure 96,7 % H_2SO_4
0,5 kg Oleum 70 %
0,3 kg Salpetersäure 91 %.

Der Baumwolle, welche noch nicht gelöst war, wurde unter Kühlen 1,0 kg Salpetersäure (91,0% HNO_3) sogleich zugegeben, der Brei blieb 24 Stunden stehen. Auf Zusatz von viel Wasser und Waschen mit kaltem Wasser erhält man eine Nitrozellulose, welche in heißem Wasser teigartig weich wird und sich mit kaltem Wasser nicht beständig waschen läßt. Beim Erhitzen auf 132° C. zersetzt sich die Nitrozellulose nach etwa ½ Stunde. Die Untersuchung derselben ergab:

13,05% Stickstoff,
97,68% Löslichkeit in Aetheralkohol,
92,68% " " Alkohol absolut,
87,62% " " Alkohol 94,7%,
94,83% " " 1%igem Kampferspiritus,
5,87% Lösungsrückstand in Schwefelnatrium.

Berl (Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 1854 und 2233, D.R.P. 199885 vom 5. April 1907) erhitzt die Zellulose vor dem Nitrieren längere Zeit auf höhere Temperaturen bei Gegenwart inerter sauerstoff-freier Gase, z. B. Feuergase, Wassergase, Kohlensäure, Stickstoff u. dgl. oder auch überhitzten Wasserdampfes. Es sollen auf diese Weise hochnitrierte Zellulosen erhalten werden können, die hochkonzentrierte Lösungen geringer Viskosität liefern. Diese Nitrozellulose soll sich besonders zur Herstellung von Kunstseide und rauchschwachem Pulver eignen infolge erhöhter Ausbeute an nitriertem Produkt und der Möglichkeit öfterer Regenerierung des Nitriergemisches, ferner infolge geringeren Verbrauchs an Lösungsmitteln und Ersparnis an mechanischer Kraft beim Herauspressen der viskosen Lösungen aus den üblichen Formen (vgl. S. 27).

Piest (Zeitschr. f. ang. Chemie 1909, S. 1215) erhitzte Baumwolle 10—100 Stunden im Kohlensäurestrom auf 150° C. und nitrierte normal vorbereitete Baumwolle und 10 Stunden im Kohlensäurestrom auf 150° C. erhitzte Baumwolle mit Mischsäure derselben Zusammensetzung und bei derselben Temperatur. Die Versuche ergaben:

1. Längere Zeit im Kohlensäurestrom auf 150° C. erhitzte Baumwolle verändert ihre Farbe nur wenig.

2. Auch der Gehalt an ätherlöslichen Bestandteilen (Fett), Asche, Holzgummi, sowie die Kupferzahl ändern sich nur unbedeutend.

3. Die im CO_2-Strom erhitzte Baumwolle taucht schwerer in Mischsäure unter als vor dem Erhitzen.

4. Nitrozellulose, welche aus im Kohlensäurestrom erhitzter Baumwolle hergestellt ist, hat etwa dieselbe Löslichkeit in Aetheralkohol und in absolutem Alkohol wie Nitrozellulose aus normal vorbereiteter Baumwolle. Der Stickstoffgehalt ist bei ersterer um ein Geringes höher.

5. Zur Erreichung der chemischen Beständigkeit scheint bei Nitrozellulose, die aus im Kohlensäurestrom erhitzter Baumwolle gewonnen ist, eine größere Anzahl heißer Wäschen erforderlich zu sein als bei solcher aus normal vorbereiteter Baumwolle.

Zur Bestimmung der Salpetersäure in Nitrozellulose können verschiedene Methoden benutzt werden. Brauchbare Resultate geben:

a) Die Methode von Schulze-Tiemann. Zersetzung der Nitrozellulose mit Eisenchlorür und Salzsäure und Aufsaugen des gebildeten NO über Natronlauge (Kast, Untersuchung der Spreng- und Zündstoffe 1909, S. 934).

Etwa 0,3 g getrocknete Nitrozellulose werden in einem verschlossenen Wägegläschen genau abgewogen und mit etwa 30 ccm Wasser in das Entwicklungskölbchen gebracht. Dann wird der Stopfen aufgesetzt und das Kölbchen zur Entfernung der Luft ausgekocht. Taucht man nun

das Gasentbindungsrohr in die zum Auffangen des Gases bestimmte 30%ige Natronlauge und schließt den Quetschhahn am Saugrohr, so muß beim Zusammendrücken des Gummischlauches am Gasentbindungsrohr mit der Hand die Natronlauge so schnell zurücksteigen, daß man einen leichten Schlag am Finger spürt. Ist dies der Fall, so schließt man den Quetschhahn am Gasentbindungsrohr, öffnet den anderen am Saugrohr und taucht dieses in ein Gläschen mit konzentrierter Eisenchlorürlösung (1,4 spez. Gew.), bis die Luft auch hier ausgetrieben ist. Sodann entfernt man die Flamme und schließt auch den zweiten Quetschhahn. Nach einiger Zeit ist im Kolben die nötige Druckverminderung eingetreten, so daß beim Oeffnen des Quetschhahnes am Saugrohr die

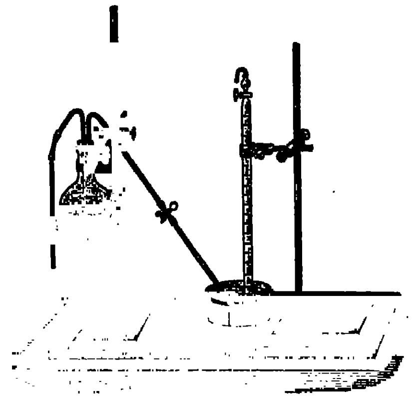


Fig. 2.

Eisenchlorürlösung in das Kölbchen steigt. Man läßt nun 20 ccm dieser Lösung und dann 20 ccm konzentrierte Salzsäure eintreten, bringt das umgebogene Ende des Gasentbindungsrohres unter das Gasmeßrohr und erhitzt. Sobald im Kolben Ueberdruck eintritt, was an einem Aufblähen der Gummischläuche erkannt wird, öffnet man den Quetschhahn des Gasentbindungsrohres und läßt das entwickelte Stickoxydgas in das Meßrohr übertreten.

Es wird nun so lange gekocht, bis keine Volumenvermehrung des Gases im Meßrohr mehr stattfindet und bringt dann mit Hilfe eines Schälchens das Meßrohr in ein Becherglas mit Wasser. Es wird so in einem Stativ eingeklemmt, daß sein unteres Ende sich nur wenige Zentimeter unter dem Wasserspiegel befindet. Dadurch wird die Natronlauge im Rohr durch Wasser ersetzt. Sobald die Schlierenbildung aufgehört hat, bringt man das Rohr in einen größeren Zylinder mit Wasser und taucht es ganz in diesem unter. Nach etwa 15 Minuten faßt man das Meßrohr oberhalb des Hahnes an, zieht es so weit aus dem Wasser,

daß das Niveau beiderseits gleich ist und liest ab. Zugleich wird die Wasser- und damit die Gastemperatur und der Barometerstand notiert. Der Stickstoffgehalt wird nach folgender Formel berechnet:

$$p = \frac{b . V . 273}{706 (273 + t)} \cdot \frac{0{,}0013422 . 100 . 14}{g . 30},$$

p = Gehalt an Stickstoff in Prozenten,
b = Barometerstand,
v = Volumen,
g = Gewicht der Nitrozellulose,
t = Temperatur des Gases.

b) Die Bestimmung mit dem Nitrometer von Lunge-Lubarsch. Lösen der Nitrozellulose in konzentrierter Schwefelsäure, Schütteln der Lösung im Nitrometer mit Quecksilber und Ablesen der entstandenen Kubikzentimeter NO (Kast 1909, S. 931).

Der Apparat besitzt am oberen Ende des Nitrometerrohres einen Rezipienten, der stumpfwinkelig zu diesem gestellt und darin luftdicht eingeschliffen ist. Der Rezipient ist zum Einfüllen der Schwefelsäure mit einem oben durch Glasstopfen verschließbaren Hahntrichter, der eine 6 ccm-Marke hat, versehen. Die Schliffe werden mit konzentrierter Schwefelsäure geschmiert. Nitrometer und Rezipient müssen vor jedem Versuch gut gereinigt und trocken sein.

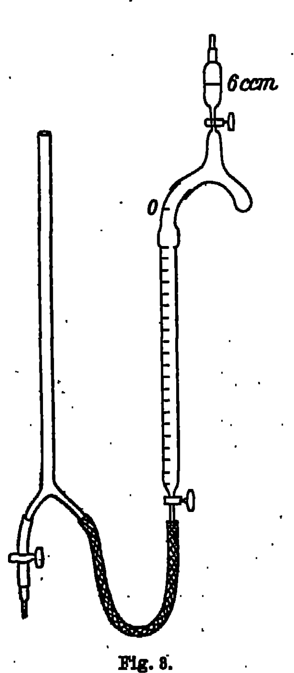


Fig. 8.

Das Quecksilber wird auf den Nullpunkt des Nitrometers eingestellt, der untere Hahn des letzteren geschlossen, etwa 0,3 g Nitrozellulose, genau gewogen, in den Rezipienten eingebracht und dieser bei geöffnetem Trichterhahn in das Nitrometer eingesetzt. Sodann wird der Trichterhahn geschlossen und 6 ccm konzentrierte Schwefelsäure in den Trichter gefüllt. Durch Oeffnen des unteren Nitrometerhahnes und Senken des Füllrohres wird eine Druckverminderung im Nitrometer hergestellt. Man saugt durch langsames Oeffnen des Trichterhahnes die Schwefelsäure in den Rezipienten, schließt den Trichterhahn wieder und setzt den Verschlußstöpsel des Trichters gut ein. Nachdem sich die Nitrozellulose im Rezipienten völlig gelöst hat, wird der Rezipient gedreht und sein Inhalt mit dem Quecksilber in Berührung gebracht. Es wird so lange kräftig geschüttelt, bis

keine Volumenzunahme des entstandenen Gases stattfindet. Dann wird das Niveau des Quecksilbers im Füllrohr um $^1/_7$ des Schwefelsäurevolumens höher gestellt als das Niveau des Quecksilbers im Nitrometer. Nach 10 Minuten wird das Volumen des Gases abgelesen und die Temperatur des Quecksilbers und der Barometerstand notiert.

Der Luftsauerstoff des Rezipienten hat mit dem Stickoxyd Salpetersäure gebildet. Man multipliziert daher die Anzahl Kubikzentimeter des Rezipientenvolumens mit 0,209 und addiert das Produkt zu der Anzahl der abgelesenen Kubikzentimeter. Ferner wird für Stickoxydabsorption pro Kubikzentimeter Schwefelsäure 0,035 ccm gerechnet und für je 27 ccm Rezipientenvolumen und 1° Temperaturunterschied vor und nach dem Versuch 0,1 ccm zugezählt, wenn die Temperatur gesunken, oder abgezogen, wenn die Temperatur gestiegen ist.

Der Stickstoffgehalt wird nach der Formel wie bei a berechnet. Für V ist das korrigierte Volumen einzusetzen.

c) Die Stickstoffbestimmung nach Busch. Zersetzen der Nitrozellulose mit 30%iger Wasserstoffsuperoxydlösung und Fällen der Salpetersäure mit Nitronazetatlösung (Zeitschr. f. ang. Chemie 1906, S. 1329).

Etwa 0,2 g Nitrozellulose werden in einem nicht zu weiten Erlenmeyerkolben von 150 ccm Inhalt mit 5 ccm 30%iger Natronlauge und 10 ccm 3%iger Lösung von Wasserstoffsuperoxyd zunächst einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, bis die erste Schaumbildung vorüber ist, und dann auf freier Flamme gekocht, wobei meist innerhalb weniger Minuten Lösung erfolgt. Man fügt alsdann noch 40 ccm Wasser und 10 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung hinzu und läßt in die auf 50° C. erwärmte Flüssigkeit mittels Pipette 40 ccm 5%ige Schwefelsäure am Boden des Gefäßes einlaufen. Nachdem die Flüssigkeit nunmehr bis auf 80° C. erwärmt ist, wird sie mit 12 ccm Nitronazetatlösung (10%ige Lösung von Nitron in 5%iger Essigsäure) versetzt. Man läßt erkalten und stellt das Gefäß $1^1/_2$—2 Stunden an einen kühlen Ort, am besten in Eiswasser. Das Nitrat wird auf einem gewogenen Filter gesammelt (abgesaugt), mit dem Filtrat nachgespült und schließlich mit 10 ccm Eiswasser in 3—4 Portionen nachgewaschen. Durch $^3/_4$stündiges Trocknen bei 110° C. erreicht man Gewichtskonstanz.

Zur Bestimmung unveränderter, unnitrierter Zellulose wird 1 g trockene Schießwolle mit 25 ccm einer Schwefelnatriumlösung (1 : 4) genau 10 Minuten lang gekocht. Die Lösung wird über ein im Goochschen Filtriertiegel mit doppeltem Siebboden befindliches Asbestfilter gegossen. Dasselbe wird mit heißem Wasser von etwa 80° unter Zuhilfenahme einer Wasserluftpumpe ausgewaschen, getrocknet und gewogen (vgl. S. 118).

Die Löslichkeit in Aetheralkohol wird dadurch festgestellt, daß man 2 g fein gesiebte und gut getrocknete Nitrozellulose in einem mit Glas-

stöpsel versehenen 500 ccm-Meßzylinder mit 215 ccm Alkohol (0,816 bei 15 °) und 285 ccm Aether (0,720 bei 15 °) übergießt, 5 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen und absitzen läßt. Von der überstehenden klaren Lösung werden 250 ccm zur Trockne verdampft, der Rückstand wird bei 80 ° C. ½ Stunde getrocknet und gewogen.

Die chemische Beständigkeit der Nitrozellulose kann nach einer ganzen Reihe von Methoden festgestellt werden. Die gebräuchlichsten sind:

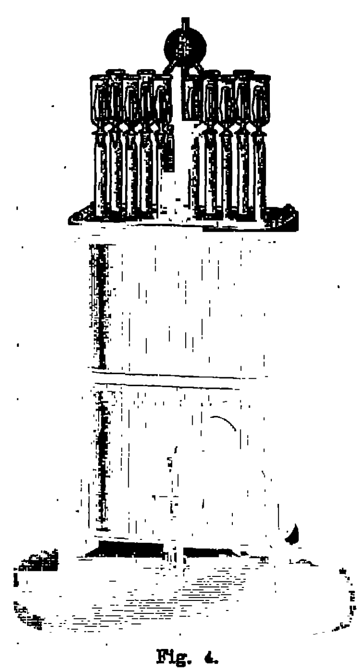


Fig. 4.

a) Die Stickoxydabspaltungsmethode von Bergmann und Jung (Zeitschr. f. ang. Chemie 1904, S. 982 oder Kast 1909, S. 942).

Der Apparat besteht aus einem geschlossenen kupfernen Kasten von 35 cm Breite, 10 cm Tiefe und 35 cm Höhe. Er ist mit einem aufgeschraubten Deckel luftdicht verschlossen und mit 200 ccm Amylalkohol beschickt. Der Deckel trägt eingeschraubt und gut verlötet 10 aus Messing gezogene Röhren von 20 cm Länge und 20 mm innerem Durchmesser zur Aufnahme der Teströhren, ferner ein dünneres Rohr für das Thermometer und einen metallenen Kugelkühler. Durch einen Brenner wird die Temperatur konstant auf 132° C. gehalten. Die Teströhren sind dickwandige Glasrohre von 350 mm Länge und 20 mm äußerem Durchmesser. Sie sind mit einer 50 ccm-Marke versehen und tragen einen eingeschliffenen Becheraufsatz. Der Apparat befindet sich in einem Holzkasten mit Glasfenstern und vorn mit nach unten und oben beweglicher Schiebetür. Er wird zweckmäßig innen verzinnt. Er muß vor dem Einfüllen des Amylalkohols vollkommen trocken sein, weil sonst die Temperatur von 132 ° C. nicht erreicht wird. Die Teströhren sind oben mit Drahtbügeln versehen, an welchen sie mittels über Rollen laufender Schnüre von außen hochgezogen werden können.

Die Nitrozellulose wird 3 Stunden bei 40—50 ° C. vorgetrocknet, durch ein Sieb von 2 mm Maschenweite gesiebt und 24 Stunden über Schwefelsäure im Vakuum fertig getrocknet. Sie darf nicht mehr als 0,5 % Feuchtigkeit enthalten. 0,2 g Nitrozellulose werden in ein Glasrohr eingefüllt und die an den Wänden haftenden Teilchen mit einer Federfahne entfernt. Der zur Hälfte mit Wasser gefüllte Becheraufsatz

wird auf das Glasrohr gesetzt und dieses in den auf 132 ° C. erhitzten Apparat gebracht. War die Schießwolle zu feucht, so kann beim Erhitzen auf 132 ° C. leicht ein Tropfen kondensiertes Wasser auf die Schießwolle fallen und diese dadurch zur Entzündung gebracht werden. Nach 2stündiger Erhitzung werden die Glasröhren herausgenommen. Durch die Abkühlung wird das Wasser des Becheraufsatzes in die Glasröhre gesaugt. Man spült mit Wasser nach, füllt bis 50 ccm mit Wasser auf, schüttelt kräftig um und filtriert durch ein trockenes Filter, 22 ccm des Filtrats werden mit 1 ccm 1/3 normal Kaliumpermanganatlösung versetzt und mit Eisenchlorür und Salzsäure nach der Methode von Schulze-Tiemann das Stickoxyd abgespalten und in einem Meßrohr aufgefangen. Das gefundene Volumen des Stickoxydgases wird auf 0 ° und 760 mm Barometerstand reduziert. Es soll bei chemisch beständiger Nitrozellulose nicht mehr als 2,5 ccm NO betragen.

b) Die manometrische Methode nach Obermüller (Kast, Untersuchung der Spreng- und Zündstoffe 1909, S. 946).

Der Apparat wird von der Firma Blechmann u. Burger, Berlin, Auguststraße, geliefert und muß bestimmte Abmessungen haben.

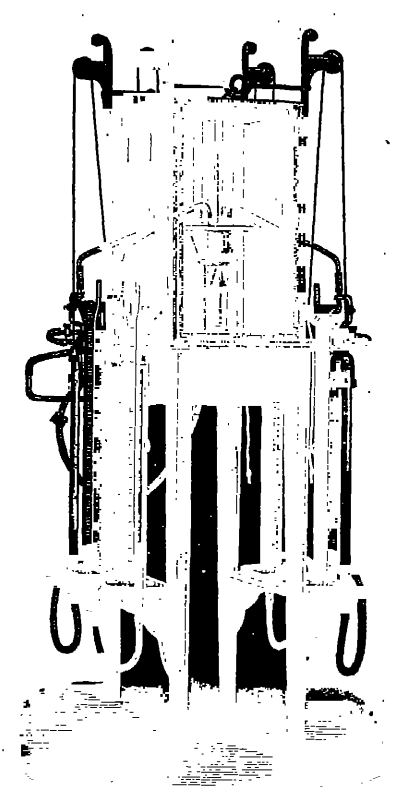


Fig. 5.

Der Apparat besteht aus einem Zersetzungsgefäß Z, welches durch ein Verbindungsrohr T mittels geschliffener Kappe mit dem Quecksilbermanometer verbunden ist. Die Ablesung am Manometer erfolgt an einer Spiegelglasskala, die durch Zahngetriebe verschiebbar ist. Durch Oeffnung des Hahnes H kann das Zersetzungsgefäß mit einer Luftpumpe in Verbindung gebracht werden. Das Füllrohr G ist durch einen starken Gummischlauch mit dem Manometer verbunden. Das Zersetzungsgefäß Z wird durch ein Chlorkalziumbad erhitzt, auf dessen Oberfläche sich eine dünne Schicht Paraffinöl befindet, um die Verdunstung des Wassers zu hindern.

Die nasse Nitrozellulose wird mittels einer Handpresse auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 30—35 % gebracht und durch ein grobmaschiges Sieb gedrückt. 2 g auf Trockensubstanz berechnet werden in das Zer-

setzungsgefäß Z gebracht und mit einem kurzen Glasstab auf das Volumen von 5 ccm zusammengedrückt. Der Glasstab bleibt während der Untersuchung auf der Nitrozellulose. Hierauf wird das Zersetzungsgefäß luftdicht mit dem Manometerrohr verbunden, nach Oeffnen des Hahnes H Luftleere erzeugt und das Quecksilber im Manometer durch Heben des Füllrohres G auf die Marke m eingestellt. Die Spiegelglasskala wird auf das Quecksilberniveau im Füllrohr G eingestellt. Der Hahn H wird

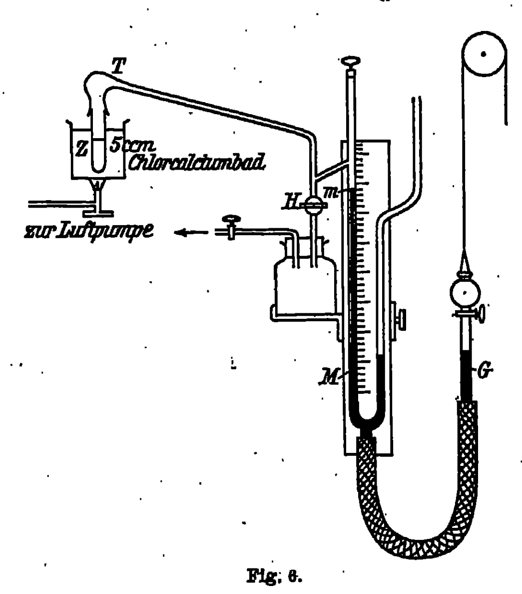


Fig. 6.

geschlossen. Der Apparat muß luftdicht schließen. Die Quecksilberhöhe im linken Schenkel darf nicht mehr als 20 mm vom Tagesbarometerstande abweichen.

Das Zersetzungsgefäß Z wird in das auf 140° C. erhitzte Chlorkalziumbad eingesetzt, der Hahn H geöffnet und evakuiert, um die Feuchtigkeit zu entfernen. Nach ¹/₄ Stunde wird der Hahn H geschlossen. Hat man 1 g trockene Nitrozellulose angewandt, so braucht nur zur Entfernung der Feuchtigkeit 5 Minuten evakuiert zu werden. Nachdem der Hahn H geschlossen ist, wird das Quecksilber im linken Schenkel auf die Marke m und der Nullpunkt der Spiegelglasskala auf die Quecksilberoberfläche im rechten Schenkel eingestellt. Nach ¹/₄ Stunde wird das Quecksilber im linken Schenkel wieder auf die Marke m eingestellt und die Höhe des Quecksilberstandes am rechten Schenkel an der Skala abgelesen. Diese Druckmessung wird während der Dauer von 1 Stunde ¹/₄stündlich ausgeführt. Die abgelesenen Drucke werden auf 1 g Nitrozellulose bezogen. Nach Beendigung des Versuches wird das Zersetzungsgefäß aus dem Chlorkalziumbade gehoben. Man läßt es abkühlen, reinigt

es äußerlich und wiegt es zurück, um den Gewichtsverlust der Nitrozellulose festzustellen. 65—70 mm Druck nach 1 Stunde entsprechen etwa 1,5 ccm NO nach der Methode a.

3. Oxyzellulose.

Salzsäure bildet mit Zellulose keine chemische Verbindung, auch nimmt das Zellulosemolekül kein Chlor auf.

Durch Oxydationsmittel wird die Zellulose in Oxyzellulose übergeführt. Diese besitzt reduzierende Eigenschaften, löst sich ganz oder teilweise in verdünnten Alkalien (Ber. 1901, S. 1435) und wird stark angefärbt durch basische Farbstoffe (vgl. S. 8, 131).

Die Oxydation der Zellulose kann erfolgen durch Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure, von Braunstein und Schwefelsäure (Ber. 1901, S. 2415), von Brom, Chlor, Chlorkalk, übermangansaurem Kali, Wasserstoffsuperoxyd und verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. 1,3; Ber. 1902, S. 3589) auf Zellulose. Die Oxyzellulosen lassen sich viel leichter hydrolysieren als die Zellulose. Nastukoff erhielt durch Einwirkung 5%iger Schwefelsäure ein sogar schon in Wasser lösliches Produkt.

B. Tollens (Ber. 1901, S. 1434) nimmt in der Oxyzellulose Karboxylgruppen an. Da sie reduzierende Eigenschaften und die Fähigkeit hat, mit Phenylhydrazin Osazone zu liefern, so glaubt Tollens, daß in dem Molekül der Oxyzellulose auch Aldehyd- oder Ketongruppen (COH oder CO) vorhanden sind. Er gibt ihr die Formel

$$C_6H_8O_6 \text{ oder } C_6H_{10}O_6.$$

Herstellung der Oxyzellulose (siehe S. 8).

a) Mit Chlorkalk ($4\,C_6H_{10}O_5 + C_6H_{10}O_6$).

A. Nastukoff ließ 30 g Filtrierpapier mit 1 l klarer Chlorkalklösung von 4° Bé. 24 Stunden stehen. Das Papier wurde herausgenommen und 24 Stunden der Wirkung von atmosphärischer Kohlensäure ausgesetzt. Dieselbe Behandlung wurde noch einmal wiederholt, das Papier mit Wasser und schwacher Essigsäure ausgewaschen und noch in feuchtem Zustande in 1 l 10%iger Natronlauge aufgelöst, die Oxyzellulose mit Salzsäure ausgefällt und mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen. Sie reduziert beim Erhitzen Fehlingsche Lösung, verbindet sich mit Phenylhydrazin, löst sich in verdünnter Natronlauge und färbt diese goldgelb (Ber. 1900, S. 2237). Nastukoff nennt diesen Körper γ-Oxyzellulose. Diese geht bei längerem Erhitzen mit 5%iger Schwefelsäure in Zucker über (Ber. 1901, S. 720).

b) Oxydation mit Kaliumpermanganat ($2\,C_6H_{10}O_5 + C_6H_{10}O_6$) (Berl und Klaye, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1907, S. 382).

16 g Papier in breiartiger Form bleiben 2 Wochen mit 2500 ccm 1%iger neutraler Kaliumpermanganatlösung stehen oder 16 g Papier werden mit 1600 ccm 15%iger Schwefelsäure, in welcher 18 g Permanganat aufgelöst sind, auf dem Wasserbade bis zum Entfärben der Flüssigkeit erhitzt, die Flüssigkeit abgegossen und das Verfahren wiederholt. Das Mangansuperoxyd wird mit 10%iger Schwefelsäure durch Erhitzen auf dem Wasserbade gelöst.

Bei beiden Verfahren wird die Oxyzellulose filtriert, ausgewaschen, in Natronlauge gelöst, mit Salzsäure gefällt und mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen.

Diese Oxyzellulose mit 5%iger alkoholischer Natronlauge am Rückflußkühler erhitzt, gab nach dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Aether ein weißes Pulver, welches Fehlingsche Lösung nicht mehr reduzierte und kein Hydrazon bildete.

Nastukoff nimmt an, daß zwei verschiedene Oxyzellulosen sich bilden (Ber. 1900, S. 2240). Er glaubt, daß die löslichen Oxyzellulosen die Natriumsalze einer an sich wasserlöslichen Säure sind, die beim Trocknen in ein unlösliches Anhydrid oder Lakton übergeht (Ber. 1901, S. 721).

c) Oxydation mit Salpetersäure.

Nastukoff (Ber. 1902, S. 3589) nimmt auf 1 Gewichtsteil schwedisches Filtrierpapier $2^1/_2$ Gewichtsteile Salpetersäure, spez. Gew. 1,3, so daß das Papier kaum naß erscheint, und erhitzt in einem Kolben mit Rückflußkühler 1 Stunde auf dem Wasserbade. Die Salpetersäure wird durch Absaugen der Masse auf einer Nutsche entfernt und die Zellulose mit kleinen Mengen Wasser ausgewaschen. Man erhält β-Oxyzellulose. Die Ausbeute beträgt 90%. Werden 25 Gewichtsteile Salpetersäure angewendet, so sinkt die Ausbeute auf 70%. Bei Behandlung mit größeren Mengen Salpetersäure wird die Zellulose völlig zu Oxalsäure oxydiert.

Die β-Oxyzellulose ist in siedendem Ammoniak völlig löslich. Die konzentrierte Lösung sieht wie Milch aus. Ihre Salze sind hart. Bei dem Bariumsalz beträgt der Bariumgehalt etwa 5%. Die Natriumsalze büßen beim Trocknen bei 80—110° C. viel von ihrer Löslichkeit ein. Die Ammoniumsalze, welche man durch Eindunstenlassen ammoniakalischer Lösungen im Exsikkator über Schwefelsäure erhält, sind zunächst in heißem Wasser völlig löslich; nach dem Trocknen bei 80° C. lösen sie sich nicht mehr in Wasser, wohl aber noch in Ammoniak; nach dem Trocknen bei 80—110° geht auch die Löslichkeit in Ammoniak erheblich zurück.

Die γ-Oxyzellulose (mit Chlorkalk hergestellt) bildete spröde Salze. Das Bariumsalz enthält nur etwa 1% Barium. Beim Einengen von

wässerigen Lösungen der Natriumsalze der γ-Oxyzellulose auf dem Wasserbade oder im Exsikkator hinterbleiben glänzende, vom Glase leicht abtrennbare Häutchen. Die Natriumsalze büßen beim Trocknen nicht an ihrer Löslichkeit ein. Die Löslichkeit der γ-Oxyzellulose in Ammoniak scheint gering zu sein.

Faber und Tollens (Ber. 1899, S. 2589) erhielten durch 4stündiges Kochen von Baumwolle mit Salpetersäure, spez. Gew. 1,3, eine Oxyzellulose von der Formel $3\,C_6H_{10}O_5 + C_6H_8O_6$, welche sich schnell und fast vollkommen in verdünnten Alkalien und in Ammoniak löste, beim Kochen mit verdünnter Natronlauge sich gelb färbte und Fehlingsche Lösung reduzierte.

d) Oxydation mit chlorsaurem Kali und konzentrierter Salzsäure ($4\,C_6H_{10}O_5 + C_6H_{10}O_6$).

J. Murumow, J. Sack und B. Tollens (Ber. 1901, S. 1427) erhitzen unter Umrühren etwa 30 g Baumwolle mit 3 l Wasser, in dem 100 g chlorsaures Kalium und 125 g konzentrierte Salzsäure gelöst sind, bis die Faser zerfallen ist. Die Masse wird auf einer Porzellannutsche von der Flüssigkeit befreit und mit Alkohol ausgewaschen. Die Ausbeute beträgt etwa 86 %. Die erhaltene Oxyzellulose besteht aus kurzen mikroskopischen Fädchen, welche sich in Natronlauge schön goldgelb teilweise lösen, kochende Fehlingsche Lösung reduzieren und sich mit Jodlösung nicht oder kaum, mit Chlorzinkjodlösung dagegen schön violett bis dunkelblau färben. Beim Kochen mit Kalk und Wasser zerfällt diese Oxyzellulose in Zellulose, Isosaccharinsäure und Dioxybuttersäure.

e) Oxydation mittels Brom und kohlensaurem Kalzium (v. Faber und Tollens, Ber. 1899, S. 2589).

250 g Baumwolle werden in einer großen Schale mit 4 l Wasser, 75 g kohlensaurem Kalzium und 50 g Brom vermischt, am folgenden Tage unter gelindem Durcharbeiten erwärmt, bis das Brom verschwunden ist. Die Masse wird dann mit noch 50 g Brom und 75 g kohlensaurem Kalzium in einem großen Rundkolben in eine Schüttelmaschine gebracht und am dritten Tage mit noch 50 g Brom und 75 g kohlensaurem Kalzium erwärmt. Die breiige Masse wird auf einer Nutsche abgesogen. Sie wird durch Anrühren mit erst 80 %igem, dann 95 %igem Alkohol, Abpressen, Absaugen und Auswaschen schön weiß und pulverig. Die Ausbeute beträgt 85—88 %. Die erhaltene Oxyzellulose ist unlöslich in verdünnten Alkalien und in Ammoniak. Sie reduziert Fehlingsche Lösung, gibt mit Chlorzinkjodlösung eine blauviolette, mit fuchsinschwefliger Säure bei längerem Stehen eine violette Färbung. Beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge bildet sich eine goldgelbe Flüssigkeit, was charakteristisch für die Oxyzellulose ist.

Die Analysen gaben Zahlen, welche am besten zu der Formel stimmen:

$$C_6H_{10}O_5 + C_6H_{10}O_6.$$

f) Oxydation mit Kalziumpermanganat (Berl und Klaye, Zeitschr. f. d. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen 1907, S. 382).

5 g Zellulose (Verbandwatte) wird mit einer Lösung von 22 g Kalziumpermanganat in 1 l Wasser allmählich in kleinen Mengen übergossen und eine Woche stehen gelassen, nach dieser Zeit mit schwefliger Säure entfärbt und mit Wasser gewaschen.

Die Analysenergebnisse passen am besten auf die Formel

$$3\,C_6H_{10}O_5 + C_6H_8O_6.$$

Zusammensetzung der Oxyzellulosen (v. Faber und Tollens, Ber. 1899, S. 2600).

Die bei der Oxydation der Zellulose entstehenden Oxyzellulosen enthalten neben Zellulose eine Substanz, welche 1 Atom Sauerstoff mehr als die Zellulose selbst besitzt.

Dieser Substanz müßte eigentlich der Name Oxyzellulose zukommen. Da der letztere sich aber für die beschriebenen Oxydationsprodukte der Zellulose eingebürgert hat, wählt v. Faber und Tollens statt seiner den Ausdruck „Zelloxin".

Ob dem Zelloxin die Formel $C_6H_{10}O_6$ oder, wie es wahrscheinlicher ist, $C_6H_8O_6$ (d. h. die Formel des Glukuronsäurelaktons) zukommt, ist aus den Analysen der Oxyzellulosen nicht mit Sicherheit zu entnehmen.

Je nach der Art und dem Grade der Oxydation der Zellulose ist in den Oxyzellulosen auf je eine bis vier Zellulosegruppen $C_6H_{10}O_5$ eine Zelloxingruppe vorhanden und je nach der Art der Oxydation haben die Oxyzellulosen etwas verschiedene Eigenschaften.

Alles spricht dafür, daß in den Oxyzellulosen Zellulose und Zelloxin in chemischer Verbindung vereinigt sind.

Das Zelloxin selbst hat nicht isoliert werden können. Beim Kochen der Oxyzellulosen mit Kalk und Wasser wird es gelöst unter Bildung von Isosaccharinsäure und Dioxybuttersäure; Zellulose bleibt hierbei ungelöst. Als Nebenprodukte der Oxydation der Zellulose mit Salpetersäure sind Zuckersäure und Säuren mit 5 oder 4 Atomen Sauerstoff isoliert worden (Hugo Ditz, Chem. Zentralbl. 1908, Bd. 2, S. 2000). Oxyzellulose und Hydrozellulose unterscheiden sich durch ihr Verhalten gegen Neßlers Reagens bei gewöhnlicher Temperatur. Oxyzellulose gibt schon nach wenigen Sekunden eine intensive, mehr oder minder dunkle, graue Ausscheidung, während Hydrozellulose keine oder erst nach längerer Zeit eine ganz schwache Graufärbung gibt. Die ursprüngliche Zellulose verhält sich wie Hydrozellulose. Sie reduziert Fehlingsche Lösung

schwach; wahrscheinlich ist ihre geringe Einwirkung auf Neßlers Reagens auf einen geringen Oxyzellulosegehalt zurückzuführen. Das Verhalten der Oxyzellulose gegen Neßlers Reagens dürfte auf ihren Aldehydcharakter zurückzuführen sein. Damit steht in Uebereinstimmung, daß Alkohole, z. B. Methylalkohol, Aethylalkohol, Glyzerin bei gewöhnlicher Temperatur, selbst bei längerer Einwirkung nur schwach reduzieren, während Aldehyde sofort eine intensive Reduktion hervorrufen und mit Neßlers Reagens reagieren.

Hydralzellulose.

Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Zellulose (Bumcke und Wolffenstein, Ber. 1899, S. 2495).

Bumcke und Wolffenstein ließen auf Zellulose (reinstes Filtrierpapier von Schleicher & Schüll) chemisch reines Wasserstoffsuperoxyd in Konzentrationen von 4—60% so lange bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, bis die Zellulosefaser zu einem Pulver vollkommen zerfallen war.

Nach beendigter Einwirkung wurde das gewonnene Produkt auf einer Nutsche abgesaugt, erst mit Wasser, dann mit Alkohol und schließlich mit Aether gewaschen und im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Man erhält eine weiße, pulverförmige Masse, welche stark reduzierende Eigenschaften besitzt, sich mit Phenylhydrazin verbindet und fuchsinschweflige Säure rötet.

Das Wasserstoffsuperoxyd wirkt in der Hauptsache als hydrolysierendes Mittel entsprechend der Gleichung $H_2O_2 = H_2O + O$, wobei Wasser in statu nascendi entsteht. In dieser Weise wird die Zellulose in völliger Analogie mit Rohrzucker zu einer Zellulose von niedrigerem Molekulargewicht invertiert. Bumcke und Wolffenstein nennen das erhaltene Produkt „Hydralzellulose".

Die Hydralzellulose, welcher sie die Formel $6\,C_6H_{10}O_5 + H_2O$ geben, wird durch Alkali leicht verändert und erleidet dabei, ihrem aldehydischen Charakter entsprechend, eine Umwandlung einerseits in Alkohol (Zellulose), anderseits in Säure (Azidzellulose). Die so erhaltene Azidzellulose unterscheidet sich von der Zellulose in erster Linie durch ihre Löslichkeit in kalter Natronlauge, aus welcher Lösung sie durch Säure wieder ausfällt und so rein erhalten werden kann. Anderseits ist sie auch von der Hydralzellulose scharf unterschieden durch das Fehlen jeder aldehydischen Eigenschaften.

Zur Azidzellulose (vgl. S. 95) kann man aber auch von der Zellulose direkt gelangen und zwar durch Einwirkung von Natronlauge oder durch Behandlung der Zellulose mit Kupferoxydammoniak, denn die Auflösung der Zellulose in diesem Reagens ist kein einfacher Lösungsvorgang, sondern auch hierbei findet eine Hydrolyse der Zellulose statt.

Tollens (Ber. 1901, S. 1439) glaubt, daß die Formel der Hydralzellulose noch nicht sicher steht und daß irgendwelche Schlüsse auf andere Oxyzellulosen daraus nicht abgeleitet werden können.

d) Verbindungen mit organischen Körpern.

1. Zelluloseazetate.

Die Zelluloseazetate haben für die Technik großes Interesse, da sie löslich sind, sich zu strukturlosen, durchsichtigen Platten und Fäden von großer Elastizität und Festigkeit formen lassen und nicht explosiv sind.

Croß und Bevan (D.R.P. 85329 [1894] und 86368 [1895] azetylierten „hydratisierte Zellulose", welche entweder aus Viskoselösung regeneriert wird (vergl. S. 64) oder beim Merzerisieren der Zellulose mit konzentrierter Natronlauge entsteht. Durch Behandeln der hydratisierten Zellulose mit Zinkazetat oder Magnesiumazetat mit Chlorazetyl bei Temperaturen unter 30° C. erhielten sie ein in Chloroform zu einem dicken Sirup lösliches Azetat, das beim Verdunsten des Lösungsmittels als elastischer durchsichtiger Film hinterbleibt. Sie betrachteten das Produkt als Tetraazetat und legten ihm die Formel $n\,C_6H_6O_5(C_2H_3O)_4$ bei.

Leichter und sicher erfolgt die Azetylierung mit Essigsäureanhydrid und nicht zu wenig geschmolzenem und nachher gepulvertem Chlorzink bei 30°, am besten bei gleichzeitigem Zusatz von Eisessig.

Lederer verwandelt nach dem Verfahren von Girard die Zellulose mit verdünnter Schwefelsäure in „Hydrozellulose" und azetyliert diese mit Essigsäureanhydrid und wenig konzentrierter Schwefelsäure. Das Produkt ist elastisch und in Chloroform löslich (D.R.P. 118538 [1899], 120173 [1900] und 163316 [1901]; siehe auch S. 83, 85).

Die Azetylierung geht schon in der Kälte unter starker Wärmeentwicklung vor sich, während Essigsäureanhydrid allein sowohl auf Hydrozellulose wie auf Zellulose erst bei hoher Temperatur bei völligem Zerfall des Zellulosemoleküls einwirkt.

10 g Filtrierpapier mit 3%iger Schwefelsäure getränkt, abgepreßt, an der Luft getrocknet, in verschlossener Flasche 3 Stunden auf 70° C. erhitzt, mit Essigsäureanhydrid und Eisessig 5 Stunden azetyliert.

An Stelle von Schwefelsäure kann auch Dimethylsulfat verwendet werden, z. B.

30 Teile Baumwolle,
70 „ Essigsäureanhydrid,
120 „ Eisessig,
3 „ Dimethylsulfat

(Zeitschr. f. ang. Chemie 1905, S. 1397).

Merzerisierte Watte wird durch Essigsäureanhydrid, Eisessig und wenig konzentrierte Schwefelsäure langsamer azetyliert als nicht merzerisierte. Hydrozellulosen werden schon durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Eisessig, ohne H_2SO_4, azetyliert (H. Ost und F. Westhoff, Chem. Ztg. 1909, S. 197).

Bayer u. Co. (D.R.P. 159524 [1901]) behandelten nicht hydratisierte oder hydrolysierte Zellulose mit Essigsäure und wenig Schwefelsäure. Sie sprechen das Produkt als reine Triazetylzellulose

$$C_6H_7O_5(C_2H_3O)_3$$

an.

Ferner findet die Badische Anilin- und Sodafabrik, daß die Azetylierung der Zellulose mit Essigsäureanhydrid und wenig Schwefelsäure (oder Phosphorsäure) glatt erfolgt, wenn die Zellulose 20 % Wasser enthält, und daß sie auch leicht gelingt, wenn das Azetat bei der Reaktion ungelöst bleibt (Franz. Pat. 347 906 [1904]). Bisher wurde so viel Essigsäureanhydrid bzw. Eisessig angewandt, daß das Produkt sich zu einer durchscheinenden Gallerte oder Sirup löst.

Nach den Untersuchungen von H. Ost (Zeitschr. f. ang. Chemie 1906, S. 993) sind die nach den oben genannten Verfahren hergestellten Azetate miteinander identisch und als Triazetate der Zellulose anzusehen und zwar einer solchen, welche die ersten Stadien einer hydrolytischen Spaltung durchgemacht hat. Auch die hochazetylierte Zellulose, welche Croß und Bevan erhalten haben (Zellulose, Croß und Bevan, London 1895, S. 36), hält Ost für Triazetat. Die Zellulose liefert bei der Hydrolyse Abbauprodukte von der allgemeinen Zusammensetzung

$$(C_6H_{10}O_5)n . H_2O$$

mit gebundenem Wasser und azetyliert die technisch wertvollen Zelluloseazetate.

Durch die Elementaranalyse hat Ost nachgewiesen, daß das Zellulosetriazetat, welches zur Herstellung von Films und von Kunstseide dient, das Azetat einer Hydrozellulose ist, welches im wasserfreien Zustande etwa nach der Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$ zusammengesetzt ist.

Schreitet aber die Hydrolyse der Zellulose zu weit vor, so erhält man spröde Azetate, die technisch wertlos sind, und als Endprodukte das kristallisierende Oktoazetat der Zellobiose $(C_6H_{10}O_5)_2 . H_2O = C_{12}H_{22}O_{11}$ und das Pentazetat der Dextrose.

Für die Azetate der Zellulose $n C_6H_{10}O_5$ berechnet sich für

Diazetylzellulose . .	= 48,8 %	Essigsäure
Triazetylzellulose . .	= 62,5 „	„
Tetraazetylzellulose . .	= 72,0 „	„

Für die Azetate der Hydrozellulose $(C_6H_{10}O_5)_6 . H_2O$

Diazetat	= 48,2 %	Essigsäure
Triazetat	= 61,8 „	„
Tetraazetat	= 72,0 „	„

Bei der Untersuchung durch Verseifung mit Alkalien fand Ost ganz unbrauchbare Werte. Aus dem Zelluloseazetat entstehen durch Kalilauge namentlich kochende, flüchtige Säuren, noch bevor alle Essigsäure abgespalten ist. Man findet den Gehalt an Essigsäure zu hoch.

Man wendet mit gutem Erfolge die Verseifung mit Schwefelsäure an. Am besten wirkt kalte konzentrierte Säure, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt (1 : 1); sie löst nach einigen Stunden das Triazetat klar und farblos auf, und nach 2tägigem Stehen ist alle Essigsäure abgespalten. Die Lösung wird darauf mit Wasser verdünnt und im Dampfstrome 4 Stunden abdestilliert.

Bei Fortsetzung der Destillation werden Spuren weiterer flüchtiger Säuren erhalten.

Durch Einwirkung der Schwefelsäure entstehen Ameisensäure und homologe Fettsäuren.

Da die Azetate nach Lederer aus zuvor hydrolysierter Zellulose hergestellt sind, so müssen auch die Azetate nach Bayer u. Co. Abkömmlinge von Hydrozellulosen sein. Bei der Azetylierung der Zellulose nach Bayer u. Co. findet unter der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure, mit oder ohne Zusatz von Eisessig, gleichzeitig Hydrolyse statt.

Es entsteht zunächst Azetylschwefelsäure und Eisessig

$$(CH_3CO)_2O + H_2SO_4 = CH_3CO . O . SO_2OH.$$

Die Azetylschwefelsäure überträgt das Azetyl besonders leicht auf Hydroxylverbindungen und regeneriert Schwefelsäure, so daß kleine Mengen Schwefelsäure als Kontaktsubstanz die Azetylierung wesentlich beschleunigen. Eisessig und konzentrierte Schwefelsäure, vermutlich auch die Azetylschwefelsäure, wirken aber hydrolysierend auf Zellulose ein und zwar schon bei 15° C., schneller bei + 30 bis + 50° C.

Ost (Zeitschr. f. ang. Chemie 1906, S. 993; 1909, S. 930) hat durch Analyse der Zelluloseazetate gefunden, daß die Werte gut auf Abkömmlinge von Hydrozellulosen, nicht aber von Zellulosen stimmen. Er glaubt, daß dem Azetylierungsvorgange eine Hydrolyse voraufgeht.

Azetyliert man Zellulose oder Hydrozellulose mit Essigsäure und wenig Schwefelsäure unter Zusatz von Eisessig als Verdünnungsmittel, so verläuft der Prozeß gemäßigter, läßt sich leicht unter 30° C. halten

und läßt sich in einem Zeitpunkt unterbrechen, wo vorwiegend Diazetate entstanden sind.

Wird dem Azetylierungsgemisch mehr Schwefelsäure zugesetzt, z. B. auf 5 g Zellulose, 20 g Essigsäureanhydrid, 25 g Eisessig: 1—1,25 ccm H_2SO_4 und wird nach eingetretener Lösung die Azetylierung innerhalb der ersten 20 Stunden unterbrochen, so werden durch Wasser schleimige Massen gefällt, welche sich in Alkohol und teilweise schon in Wasser lösen und weniger als 50 % Essigsäure und weniger als 47 % Kohlenstoff enthalten.

Charakteristisch für die Zelluloseazetate ist, daß ihre Lösungen in heißem Nitrobenzol beim Erkalten gelatinieren (Beilstein I, 1893, S. 1077).

Zur Untersuchung von Azetylzellulose verreibt Schwalbe (Zeitschr. f. ang. Chemie 1910, S. 433) 3—5 g mit etwa 50 ccm 25 %iger wässeriger Kalilauge in einer Reibschale und spült in einen Erlenmeyerkolben über. Nach etwa 48stündigem Stehen wird mit etwa 500 ccm Wasser verdünnt und unter Verwendung von Helianthin als Indikator mit konzentrierter Schwefelsäure neutralisiert. Nach 3 Stunden wird vom Niederschlag vorsichtig dekantiert, dieser mit siedendem Wasser ausgewaschen und filtriert. Dieser Niederschlag wird zur Bestimmung des Reduktionsvermögens der Hydratzellulose benutzt. Die gesammelten Filtrate werden mit konzentrierter Schwefelsäure stark angesäuert und dann im Dampfstrom destilliert. Das Destillat wird mit Normallauge unter Verwendung von Phenolphtalein als Indikator titriert.

Schwalbe prüfte das Reduktionsvermögen der Verseifungsprodukte verschiedener Azetylzellulosen. Er fand, daß sowohl die von Lederer wie von Bayer hergestellten Azetylzellulosen Ester der Hydrozellulosen sind. Die Kupferzahl derselben beträgt etwa 6,0.

Hydrozellulose verliert durch Kochen mit Alkali beträchtlich an Reduktionsvermögen. Kalte Alkalien dagegen wirken nur sehr langsam auf Hydrozellulose ein.

Bei den vorstehend angegebenen Untersuchungsverfahren wird daher die Hydrozellulose nicht angegriffen.

Bei der Bestimmung der Kupferzahlen sind Korrekturen erforderlich, um eine größere Uebereinstimmung der Werte der verschiedenen Azetylzellulosen zu erzielen. Die Kupferzahl des Ausgangsmaterials, der Zellulose, aus der die Azetylzellulose hergestellt wurde, ist in Abzug zu bringen. Ferner entstehen durch die Einwirkung starker Säuren, durch starke Alkalien und gewisse Salzlösungen Hydratzellulosen. Diese saugen eine gewisse Menge der zur Bestimmung des Reduktionsvermögens verwendeten alkalischen Kupferlösung auf. Die sich bildende Normannsche blaugrüne Kupferalkalizelluloseverbindung ist gegen kochendes Wasser

beständig. Beim Auswaschen mit Wasser werden kleine Mengen Kupfer festgehalten, welche auf Rechnung der Hydrat-, nicht aber der Hydrozellulose zu setzen sind. Man muß also die Anwesenheit von Hydratzellulosen in den Verseifungsprodukten berücksichtigen. Die Hydratzellulosen können bei der Azetylierung oder bei der Verseifung gebildet werden.

Das Reduktionsvermögen der aus der Azetylzellulose abgespaltenen Zellulose wird mit Hilfe alkalischer kochender Kupferlösung bestimmt. Die mittels 25%iger Kalilauge abgespaltene Zellulose wird mit etwa 300 ccm Wasser und 100 ccm Fehlingscher Lösung (50 ccm Kupfersulfatlösung und 50 ccm Seignettesalzlösung) 1/4 Stunde im Sieden erhalten. Zuerst wird die Zellulose mit 300 ccm Wasser im Rührkolben zum Sieden erhitzt und dazu die kochende Kupferlösung gegeben. Hat die Flüssigkeit unter Rühren 1/4 Stunde gesiedet, so wird filtriert (durch Goochtiegel mit Asbesteinlage) und mit heißem Wasser ausgewaschen. In dem Niederschlage wird mit 10 ccm Salpetersäure (5%) das Kupfer gelöst, filtriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und im Filtrat unter Zusatz von 1—2 ccm Schwefelsäure 1 : 10 das Kupfer elektrolytisch gefällt.

Zur Bestimmung der durch die Gegenwart von Hydratzellulosen festgehaltenen kleinen Kupfermenge werden 3—5 g Azetylzellulose mit etwa 50 ccm 25%iger wässeriger Kalilauge verrieben, in einen Erlenmeyerkolben gespült, nach 48 Stunden mit 500 ccm Wasser verdünnt. Nach 3 Stunden wird durch einen Goochtiegel mit Asbesteinlage filtriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Der Rückstand wird in einer Schale mit einer kalten alkalischen Kupferlösung, die 50 ccm Seignettesalzlösung (173 g Seignettesalz + 125 g Kaliumhydrat in 1 l) und 50 ccm Kupferlösung (34,636 g Kupfersulfat kristallisiert in 1 l) enthält, übergossen. Nach 1/4—1/2 Stunde wird durch einen Goochtiegel mit Asbesteinlage filtriert, mit siedendem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat kupferfrei geworden ist, der Niederschlag mit etwa 200 ccm siedendem Wasser angerührt, 20 ccm einer 0,5%igen Essigsäure hinzugefügt und etwa 1/4 Stunde auf dem Wasserbade digeriert. Die blaugrüne Kupferalkalizellulose wird durch diese sehr verdünnte Essigsäure zersetzt, die blaugrüne Färbung verschwindet völlig. Nach dem Filtrieren und Auswaschen wird das Filtrat, welches auf etwa 300 ccm eingedampft wird, mit 10 ccm Salpetersäure (5%) und 2 ccm Schwefelsäure 1:10 versetzt und das Kupfer elektrolytisch gefällt.

Die Kupferzahl des Ausgangsmaterials (1,2) und die Menge des durch Gegenwart von Hydratzellulosen festgehaltenen Kupfers (1,0—1,6) wird von der Kupferzahl der Azetylzellulose abgezogen.

Nr.	Art der Azetylzellulose	Essigsäure %	Nicht korrigierte Kupferzahl der abgespaltenen Zellulose	Korrigierte Kupferzahl der abgespaltenen Zellulose
1	Azetylzellulose nach Lederer . .	62,8	6,1—6,6	4,1—4,4
2	Azetylzellulose nach Bayer . . .	60,8	5,1—6,8	8,8—4,2
8	Azetylzellulose nach Morck, Little und Wacker (mit reiner Phenolsulfosäure)	60,0	5,4	2,8
4	Azetylzellulose mit Ferrosulfat hergestellt	61	4,5—5,2	1,6
5	Azetylzellulose mit Diäthylaminsulfat hergestellt	60	4,7	1,7
6	Azetylzellulose mit Ammoniumsulfat hergestellt	61	4,3	1,6

2. Zellulosebenzoate.

Das Monobenzoat entsteht, wenn Baumwolle mit Natronlauge und Benzoylchlorid in nachstehendem Mengenverhältnis behandelt wird:

$C_6H_{10}O_5$ und 2,0—2,5 NaOH und 1,0—1,5 $C_6H_5 . CO . Cl$.

Die faserige Struktur des Materials wird nicht verändert.

Bei der Darstellung des Zellulosedibenzoats $C_6H_8O_3(O . COC_6H_5)_2$ müssen die Reagenzien im Ueberschuß angewendet werden in dem Verhältnis $R . OH : 7 NaOH : 5 C_6H_5 . CO . Cl$ (Croß und Bevan, Ber. 1901, S. 1514).

3. Zellulosexanthogensäure.

Das Natriumsalz der Zellulose-Xanthogensäure wird erhalten durch:

a) Umwandlung der Zellulose in eine Alkalizellulose in dem molekularen Verhältnis $C_6H_{10}O_5 : 2 NaOH$ und

b) Behandlung des Produktes mit Schwefelkohlenstoff in dem Verhältnis $C_6H_{10}O_5 : 2 NaOH : CS_2$.

Es entsteht das Natriumsalz $NaS . CS . O . C_6H_9O_4 . NaOH$, welches bei Gegenwart von Wasser dissoziiert wird.

$$\underset{\text{Natronzellulose}}{C_6H_{10}O_5NaOH} + CS_2 = CS\begin{matrix}\diagup O - C_6H_9O_4 \\ \diagdown SNa\end{matrix} + H_2O$$

(Croß und Bevan, Ber. 1901, S. 1513), siehe auch S. 59.

Das Alkali-Xanthogenat bildet mit Jod ein Dioxysulfokarbonat

$$2\,CS{<}\begin{matrix}O . R \\ S . Na\end{matrix} + J_2 = CS{<}\begin{matrix}O . R\ R . O \\ S\text{———}S\end{matrix}{>}CS + 2\,NaJ.$$

Der Gesamtschwefel wird durch Oxydation mit überschüssigem Alkalihypochlorit bestimmt.

4. Tetraphenylzellulose

wurde von Nastukoff (Chem. Ztg. 1904, S. 719) hergestellt, indem er auf die Lösung von Zellulose in konzentrierter Schwefelsäure Benzol einwirken ließ. Durch Zusatz von Eis fällt aus dem erhaltenen Reaktionsprodukt eine sulfierte Tetraphenylzellulose aus. Diese ist in allen üblichen Lösungsmitteln unlöslich, gibt aber, wie die Zellulose, lösliche Nitroprodukte.

5. Formylzellulose

wird erhalten:

a) durch Eintragen von 6,5 g Hydrozellulose (nach Girard) in 100 g wasserfreie Ameisensäure, Hinzufügen von 5 ccm konz. Schwefelsäure, 4 Tage stehen lassen und Schütteln mit viel Wasser (auswaschen; Berl und Smith, Ber. 1907, S. 906);

b) durch Eintragen von 15—20 Teilen Baumwolle in ein Gemisch von

100 Teilen konz. Ameisensäure,
3—10 „ Schwefelsäure 66° Bé.

Das Zelluloseformiat wird mit Wasser ausgefällt (Chem. Industrie 1907, S. 617).

Nach R. G. Woodbridge jr. (Chem. Zentralbl. 1909, S. 1216) liefert Ameisensäure mit Zellulose nur ein Monoformiat. Man erwärmt 9 g bei 100° C. getrocknetes Filtrierpapier 16 Stunden lang mit 50 g Ameisensäure (D. 1,22) und 5 g konz. H_2SO_4 auf 30—35° C., wobei ein dicker Sirup entsteht, verdünnt mit Ameisensäure, filtriert von unangegriffenen Fasern ab, fällt mit Wasser, wäscht bis zur neutralen Reaktion und trocknet. Die Verbindung ist leicht löslich in Ameisensäure und Chlorzinklösung, unlöslich in verdünnter Essigsäure, H_2SO_4 und HCl, gelatiniert aber mit diesen Stoffen. Unlöslich in CH_3OH, Alkohol, Amylalkohol, Azeton, Chloroform, Azetylentetrachlorid, CCl_4, Essigester, Amylazetat, Anilin, Nitrobenzol. Ameisensäuregehalt 23,1%, theoretisch 24,4%. Versuche zur Einführung von mehr Formylresten durch Azylierung bei höherer Temperatur blieben erfolglos. Im Gegensatz zu Bemberg (D.R.P. 189836) wurde festgestellt, daß neutrale Lösungsmittel schon in kleinen Mengen die Azylierung verhindern.

Die Nitritfabrik A. G. Cöpenick bei Berlin (D.R.P. Kl. 12o, Nr. 219162 vom 26. Februar 1910, Chem. Zentralbl. 1910, S. 972) stellt Gemische von Zelluloseformiaten her. Zellulose wird in Schwefelsäure von etwa 55° Bé. gelöst, mit Wasser wieder ausgefällt und durch Waschen mit Wasser völlig von Schwefelsäure befreit. Sie wird dann naß oder getrocknet in Ameisensäure gelöst. Es entsteht ein Gemisch von Zellulosemono-, di- und triformiat. Aus dieser Lösung kann Kunstseide hergestellt und das Lösemittel wieder gewonnen werden.

Zelluloseformiate (D.R.P. Nr. 291163) entstehen auch, wenn Zellulose in Mischungen von Ameisensäure und Zinkchlorid aufgelöst wird.

6. Zelluloseperoxyd.

Hugo Ditz, Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 1185. Bei der Einwirkung einer 10%igen Lösung von Ammoniumpersulfat auf Zellulose in schwefelsaurer Lösung bei 70° C. entsteht Zelluloseperoxyd unter gleichzeitiger Entwicklung eines zum Husten reizenden Gases (aktivierten Sauerstoffs); als Zwischenprodukt der Oxydation entsteht Oxyzellulose (Chem. Ztg. 1908, Repert. 619).

Peroxydhaltige Zellulose ist, trocken aufbewahrt, wochenlang beständig, in feuchtem Zustande wird das Peroxyd in wenigen Tagen zerstört.

7. Ester der Zellulose mit Fettsäuren

werden erhalten durch Einwirkung der entsprechenden Säureanhydride auf rohe Zellulose in Gegenwart einer die Reaktion herbeiführenden Säure mit und ohne Anwendung von Verdünnungsmitteln.

Zur Herbeiführung der Reaktion werden Mono-, Di- oder Trichlorfettsäuren benutzt (Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 1760) und zwar auf 1 Teil Zellulose, Hydrozellulose oder Oxyzellulose 2 Teile oder weniger Halogenfettsäuren (Knoll u. Co., Ludwigshafen, D.R.P. 203642 vom 24. März 1906, Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 2334).

8. Propionylzellulose.

In eine Mischung aus 5 Teilen Propionsäureanhydrid und 5 Teilen Eisessig, welche 0,2 Teile Ammonsulfat gelöst enthält, wird 1 Teil Watte eingetragen und das Ganze auf 70° C. erhitzt. Nach 24 Stunden wird eine klare viskose Lösung von Propionylzellulose erhalten (Knoll u. Co., Ludwigshafen, D.R.P. 206950, Zusatz zu 203178, Chem. Industrie 1909, S. 153).

R. G. Woodbridge jr. (Chem. Zentralbl. 1909, S. 1216) erhielt Zellulosetripropionat durch Veresterung von Zellulose mit Propionsäureanhydrid bei Gegenwart von H_2SO_4 oder $ZnCl_2$. Durch 41stündiges Stehen von 2,5 g Filtrierpapier mit 15 g Propionsäureanhydrid und 0,5 g H_2SO_4 (1,84) entsteht ein Gemisch von Tripropionat und unangegriffener Zellulose mit 53,89 % Propionsäure. 14tägiges Stehen von Hydrozellulose mit einem überschüssigen Gemisch von gleichen Teilen Propionsäure und Propionsäureanhydrid führt zu einem Gemisch von Tripropionat und einem in Chloroform unlöslichen, 5,9 % Propionsäure enthaltenden Anteil, der möglicherweise niedere Veresterungsstufen enthält. Vollständige Veresterung erfolgt bei 40 Minuten langem Erhitzen von 2 g Zellulose mit 20 g Propionsäureanhydrid und 0,5 g $ZnCl_2$ auf 155° C.; Erhitzen auf 180° C.

bewirkt Zersetzung. Zellulosetripropionat gleicht in seinen Eigenschaften dem Triazetat, ist aber löslich in Essigester. Die Lösungen geben beim Verdunsten ebenso gute Films wie Azetatlösungen. Zur Analyse der Propionate und Formiate der Zellulose wurden die Ester durch 14tägiges Stehen mit überschüssigem alkoh. Natron (23 g Na in 2 l 95%igem Alkohol) verseift (vgl. S. 48). Durch kochende alkoholische Kalilauge wird das Zellulosemolekül angegriffen.

R. G. Woodbridge (Zeitschr. f. ang. Chemie 1910, S. 144) fand, daß die bei anderen Estern übliche Verseifungsmethode mit kochender alkoholischer Lauge bei den Estern der Zellulose keine befriedigenden Resultate gibt. Digerieren von Zelluloseazetat mit absolutem Alkohol und etwas konz. Schwefelsäure gibt zu niedrige Verseifungszahlen. Das Ostsche Verfahren (siehe S. 110) ist langwierig und erfordert eine umfangreiche Apparatur. Woodbridge erzielte gute Resultate mit der Natriumäthylatmethode von Croß und Bevan, welche von den genannten Autoren nur für Zellulosebenzoat verwendet wurde.

Läßt man die Ester 16 Stunden lang in der Kälte mit einem Ueberschuß einer Lösung in Berührung, welche hergestellt wurde, indem man 23 g Natrium in 2 l 95%igem Alkohol löst, so ist die Verseifung fast vollständig. Auf diese Weise wurde das Zellulosepropionat und das Zelluloseformiat untersucht.

Nach dem Franz. Pat. 405293 vom 21. Juli 1909 (Chem. Ztg. 1910, Repert. S. 75) wird zur Gewinnung von Zelluloseformiaten die Zellulose zunächst einer Vorbehandlung unterworfen, indem man sie in Schwefelsäure (55° Bé.) löst, wieder ausfällt, mit Wasser wäscht und nach etwaiger Trocknung in Ameisensäure löst. Die Vorbehandlung kann auch in der Weise vorgenommen werden, daß man die Zellulose in einem Gemisch von Chlorzink und Ameisensäure löst und wie vorher verfährt, oder man nimmt Umwandlung und Auflösung in einer Operation vor. Man erhält Di- und Triformiate der Zellulose oder Gemische dieser Formiate.

VIII. Untersuchung der Zellulosen.

a) Auf Zellulose.

Der Zellstoff (Holz, Pflanzen usw.) kann, wie auf S. 21 angegeben, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, die Lösung auf das 10fache mit Wasser verdünnt, 6 Stunden gekocht und nach Neutralisation die gebildete Dextrose titriert werden.

Bei Nahrungsmitteln ist die Rohfaser der in Wasser, verdünnten Säuren, verdünnten Alkalien, Alkohol und Aether unlösliche Teil der Nahrungsmittel. Er umfaßt die Zellulose nebst den ihr eingelagerten

und angelagerten Stoffen (Lignin- und Kutinstoffen). Zur quantitativen Bestimmung werden 3 g der zu untersuchenden trockenen Substanz mit 200 ccm verdünnter Schwefelsäure, die im Liter 12,5 g H_2SO_4 enthält, unter Ersatz des verdunsteten Wassers eine halbe Stunde lang gekocht, die klare Flüssigkeit dekantiert, 2mal eine halbe Stunde mit Wasser gekocht, jedesmal dekantiert. Darauf kocht man mit 200 ccm einer Kalilösung von 12,5 g KOH im Liter, darauf nach der Dekantation noch 2mal mit Wasser. Der unlösliche Rückstand wird auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, zuerst bis zum Aufhören der alkalischen Reaktion mit siedendem Wasser, dann mit Alkohol und endlich mit Aether gewaschen, bei 100° C. getrocknet und gewogen. Der so erhaltene Rückstand enthält noch Aschenbestandteile, auch Sand und geringe Mengen von Stickstoff bzw. Eiweiß (Muspratt 1898 VI, S. 167).

Nach J. König (Zeitschr. f. ang. Chemie 1907, S. 543) wird in der Rohfaser die Zellulose, Lignin und Kutin auf folgende Weise bestimmt: 3 g lufttrockener Substanz werden statt mit verdünnter Schwefelsäure mit Glyzerinschwefelsäure, wie oben beschrieben, behandelt. Der Rückstand wird nach dem Absaugen des Aethers in einem Becherglase von 800 ccm Inhalt mit 100—150 ccm reinem 3%igem Wasserstoffsuperoxyd und 10 ccm 24%igem Ammoniak 12 Stunden stehen gelassen, dann 10 ccm 30%iges Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt und dies 2—6mal wiederholt, bis die Rohfaser völlig weiß geworden ist. Beim 3. und 5. Zusatz werden noch je 5—10 ccm Ammoniak zugefügt. Nach 1—2stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wird durch Asbest filtriert, der ausgewaschene Rückstand samt Filter mit 75 ccm Kupferoxydammoniak behandelt, die Flüssigkeit auf dem Goochtiegel abgesaugt, der Rückstand bei 105—110° C. getrocknet, gewogen, geglüht und wieder gewogen; der Glühverlust ist das Kutin. Das Filtrat wird mit 300 ccm 80%igem Alkohol versetzt, der Niederschlag auf dem Goochtiegel mit warmer, verdünnter Salzsäure, Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen, bei 105—110° C. getrocknet, gewogen und verascht; der Glühverlust ist die Reinzellulose. Gesamtrohfaser minus (Zellulose + Kutin) ergibt die Menge des Lignins. Die Methode gibt zu niedrige Zahlen für Zellulose. Oder 1—2 g des mit Wasser angefeuchteten Fasermaterials werden in einem eisgekühlten Becherglase unter häufigem Umwenden ½—1 Stunde einem gewaschenen Chlorstrome ausgesetzt. Verholzte Fasern müssen sich nach dieser Zeit in allen Teilen hellgelb gefärbt haben, ein Zeichen dafür, daß sich das Chlorderivat des Lignins gebildet hat. Man unterbricht die Einwirkung, übergießt sofort mit wässeriger, schwefliger Säure, um überschüssiges Chlor zu zerstören, filtriert, wäscht 1—2mal und erwärmt mit einer 2%igen Natriumsulfitlösung langsam zum Sieden. Dabei geht die gelbe Chlorverbindung mit intensiv roter Farbe in Lösung, die dann beim Er-

wärmen in Braun umschlägt. Bei Jute und den meisten Bastfasern genügt diese Behandlung vollständig, um ligninfreie Zellulose zu erhalten, nicht dagegen bei den verschiedenen Holzarten. Bei diesen muß man die Chlorierung 4—6mal wiederholen, um zu einem reinen Endprodukt zu gelangen. Die erhaltene Zellulose, die stets etwas gelblich gefärbt ist, wird dann noch kurze Zeit in der Kälte mit 0,1%iger Permanganatlösung gebleicht, mit SO_2 entfärbt und sehr gründlich ausgewaschen. Da die eigentliche Zellulosesubstanz durchaus nicht indifferent gegen die Einwirkung des Chlorgases ist, vielmehr unter seinem Einfluß beständig an Gewicht verliert, so hat man bei der Chlorierung sehr vorsichtig zu verfahren und die Substanz nur so lange wie durchaus nötig in der Chloratmosphäre zu belassen. Am besten überzeugt man sich durch einen orientierenden Versuch von der dazu nötigen Zeit. Das Vorhandensein von noch unzerstörten Ligninbestandteilen erkennt man daran, daß diese sich beim erneuten Behandeln mit Chlor gelb färben, während die übrige Fasermasse weiß bleibt; auch die Rotfärbung mit Phlorogluzin läßt sich zum Nachweis benutzen (Zeitschr. f. ang. Chemie 1910, S. 195; vgl. auch Renker, Ueber die Bestimmungsmethoden der Zellulose). Die Methode gibt gute Resultate.

Ueber Bestimmung von Zellulose in Holz siehe auch Zeisel und Stritar, Ber. 1902, S. 1252; A. L. Dean und G. E. Tower, Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 1183.

Zur quantitativen Bestimmung von unveränderter Zellulose in Nitrozellulose hat Lunge und Weintraub eine Methode angegeben (Zeitschrift f. ang. Chemie 1899, S. 473). In 100 ccm Alkohol werden 2—3 g metallisches Natrium gelöst. Wenn die Flüssigkeit nicht vollständig klar ist, wird filtriert. Zu dem Filtrat werden 100 ccm Azeton gegeben und von den erhaltenen 200 ccm sind 150 ccm in einen Kolben einzubringen. Dann werden 5 g Nitrozellulose eingetragen, 30 Minuten auf 40—50° C. unter Umschütteln erhitzt. Man läßt absitzen und dekantiert die braunrote Azetonäthylatflüssigkeit durch ein Filter ab. Der Niederschlag wird mit Alkohol zur Entfernung geringer Mengen der durch Kondensation zwischen Azeton und Natriumäthylat entstehenden Produkte befeuchtet und der Alkohol abdekantiert. Der Niederschlag wird mit Wasser behandelt, wobei sich der braune Körper auflöst. Man filtriert und bringt den Rückstand auf ein gewogenes Filter, wäscht mit heißem Wasser, dann mit Wasser, dem etwas Salzsäure zugegeben ist, trocknet bei 100° C. und wägt.

Enthält der Rückstand noch Spuren von Nitrozellulose, so kann man ihn einer zweiten Behandlung unterwerfen. Brauchbarere Resultate erhält man, wenn man die Nitrozellulose 10 Minuten mit Schwefelnatriumlösung (1 : 4) kocht (siehe S. 99).

b) Quantitative Bestimmung des Holzschliffs.

Croß, Bevan und Briggs, Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 1187. 2 g Substanz werden mit 40 ccm Phlorogluzinlösung (2,5 g reines Phlorogluzin in 500 ccm Salzsäure, spezifisches Gewicht 1,06) mehrere Stunden, am besten über Nacht, digeriert, in einem Teil der Flüssigkeit 10 ccm mit Furfurol (2 g Furfurol in 500 ccm Salzsäure, spezifisches Gewicht 1,06) oder Formaldehyd unter Zugabe von 20 ccm Salzsäure (spezifisches Gewicht 1,06) bei 70° titriert. Als Indikator dient Zeitungspapier. Ist der rote Fleck, den die Flüssigkeit erzeugt, verschwunden, so ist auch kein Phlorogluzin mehr in der Lösung. Nach der Titration werden 10 ccm Phlorogluzinlösung in gleicher Weise titriert. Die Differenz der Phlorogluzinmengen wird in Prozenten des Trockengewichts der Lignozellulose ausgedrückt. Nadelholzschliff hat 6,7—6,6 %.

c) Untersuchung auf Reduktionsvermögen bzw. Bestimmung des Bleichgrades.

Das Vermögen, Fehlingsche Lösung zu reduzieren, kann benutzt werden, um verschiedene Arten von Zellulose voneinander zu unterscheiden (vgl. S. 83).

Nach Schwalbe (Ber. 1907, S. 1347) haben sich beträchtliche Unterschiede im Reduktionsvermögen von normalen, gebleichten und überbleichten Sulfitzellulosen ergeben. Die Menge Kupfer, welche 100 g absolut trockene Zellulose aus Fehlingscher Lösung liefert, wird Kupferzahl genannt. In 3 g Zellulose wird die Feuchtigkeit bestimmt bei 100 bis 105° C. im Toluoltrockenschrank. Dann werden 3 g lufttrockene Zellulose in möglichst fein verteiltem Zustande mit etwa 200 ccm Wasser angerührt und mit Fehlingscher Lösung ¼ Stunde gekocht. (Man erhitzt 50 ccm Fehlingsche Kupferlösung und 50 ccm alkalische Seignettesalzlösung zum Sieden, gießt die Kupferlösung zur letzteren, gibt das Gemisch zum Zellulosebrei.)[1]) Die Kochzeit wird erst vom Eintritt des lebhaften Siedens ab gerechnet. Während des Erhitzens muß gerührt werden, da die Flüssigkeit äußerst heftig stößt. Ferner muß der Kolben mit Rückflußkühler versehen sein. Der von Gnehm beschriebene Apparat (Zeitschr. f. ang. Chemie 1901, S. 1208) eignet sich hierfür. Er besteht aus Rundkolben mit Zentrifugalrührer und Rückflußkühler. Nach Ablauf der Siedezeit wird heiß durch ein gehärtetes Filter oder Goochtiegel auf der Saugflasche filtriert und mit siedendem Wasser bis zum Ver-

---

[1]) Fehlingsche Kupferlösung:

34,636 g $CuSO_4 + 5$ aq. in 1 l Wasser,
173 „ Seignettesalz } „ „ „
135 „ Kaliumhydrat }

schwinden der Kupferreaktion ausgewaschen. Aus der auf dem Filter verbleibenden Fasermasse löst man unter etwa ¼stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade mit verdünnter Salpetersäure (6,5% etwa 30 ccm) das Kupferoxydul. Es wird filtriert, mit siedendem Wasser völlig ausgewaschen und das Filtrat der Elektrolyse unterworfen. Man kann das Kupfer auch maßanalytisch bestimmen.

Merzerisierte Baumwolle erfordert eine Abänderung, indem 2mal mit Kupferlösung behandelt, das erste Mal mit Essigsäure, das zweite Mal mit Salpetersäure ausgezogen und die Differenz der zwei Kupferwerte als Kupferzahl genommen wird (siehe S. 112).

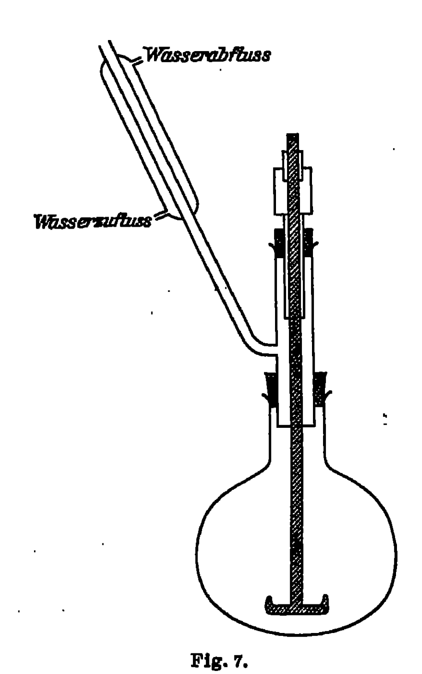
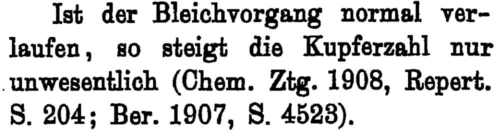


Fig. 7.



Ist der Bleichvorgang normal verlaufen, so steigt die Kupferzahl nur unwesentlich (Chem. Ztg. 1908, Repert. S. 204; Ber. 1907, S. 4523).

Schwalbe (Chem. Ztg. 1908, S. 288) hat den Nachweis erbracht, daß Verbandwatte ein Reduktionsvermögen besitzt, das reiner Baumwollzellulose nicht zukommt (vgl. S. 132).

Schwalbe (Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 1323; vgl. auch Zeitschr. f. ang. Chemie 1909, S. 155) will ferner durch Ermittelung der Kupferzahl die Hydratisierung der Zellulose und damit die Hydrate der Zellulose quantitativ bestimmen. Teilweise Hydrolyse der Zellulose gibt sich durch raschere Verzuckerung zu erkennen (siehe S. 85). Hydrozellulose läßt sich rascher verzuckern als Zellulose selbst. Die von Croß und Bevan aus Viskose regenerierte Zellulose erwies sich als leicht hydrolysierbar. Durch gleichlange Hydrolyse einer normalen und einer Hydratzellulose sollte letztere größere Mengen Zucker geben. Die Hydrolysierungsgeschwindigkeit wird gemessen. Etwa 3 g der zu untersuchenden merzerisierten Zellulose werden mit 250 ccm 5%iger Schwefelsäure im Rührkolben eine Viertelstunde im Sieden erhalten; durch Zufließenlassen der erforderlichen Menge Aetznatron in 25 ccm Wasser wird der Kolbeninhalt neutralisiert, es werden 100 cm Fehlingsche Lösung zugegeben und eine Viertelstunde gekocht. Das Kupfer wird elektrolytisch bestimmt und der Wert auf 100 g Zellulose umgerechnet. Zieht man von dieser Hydrolysierzahl die Kupferzahl (die das Reduktionsvermögen der ursprünglichen

Substanz vor der Hydrolyse in Grammen Kupfer ausdrückt, die von 100 g Substanz abgeschieden werden) ab, so ergibt die Größe der Differenz den Grad der Hydratisierung. Je größer das Intervall, um so stärker die Hydratation (Zeitschr. f. ang. Chemie 1909, S. 201).

Schwalbe fand bei nichtmerzerisierter Zellulose eine Kupferzahl von 3,3 und bei merzerisierter Zellulose eine Kupferzahl von 6,9.

d) Untersuchung auf Wassergehalt.

Gewöhnliche Zellulose enthält nur hygroskopische Feuchtigkeit. Schwalbe glaubte, daß die Hydratzellulosen außer der hygroskopischen Feuchtigkeit noch Hydratwasser enthalten.

Zur Bestimmung der hygroskopischen Feuchtigkeit werden 3—4 g Zellulose (Baumwolle) im verschlossenen Wägegläschen gewogen, bei 100° C. im offenen Gläschen bis zum konstanten Gewicht getrocknet, im Exsikkator erkalten lassen und gewogen. Als Trockenschrank verwendet man zweckmäßig einen solchen nach Viktor Meyer. Dieser doppelwandige Schrank wird mit Toluol gefüllt.

Zur Bestimmung des Hydratwassers wurden von Schwalbe 50—100 g Zellulose abgewogen, in einen 2 l fassenden, innen verzinnten Kupferkessel mit Retortenhelm gebracht und mit etwa 1,5—2,1 l Petroleum erhitzt. Der Retortenhelm ist zur Röhre verjüngt, die das Destillat in eine Meßröhre befördert. Nur der enge, etwa 25 ccm fassende Teil der Meßröhre ist mit Teilung versehen, der obere Raum hat etwa 200 ccm Fassungsraum. Die Röhre ist in einen Standzylinder mit Kühlwasser eingesenkt, den man eventuell mit Zu- und Abfluß frischen Kühlwassers versehen kann. Das Anheizen dauert etwa 10—15 Minuten, das Destillieren, das bis zur völligen Durchsichtigkeit des Destillates fortgesetzt wird, 10 Minuten. Bis die Flüssigkeit vollkommen geklärt ist, vergehen 3—4 Stunden. In der Meßröhre wird das Volumen des Wassers abgelesen. Zieht man von dem Gewicht des Wassers in der Meßröhre das hygroskopische Wasser ab, so erhält man das Hydratwasser. Man kann auch Toluol verwenden, welches aber einen höheren Preis hat als das Petroleum. Durch Aufbewahrung des letzteren über Wasser erübrigt es sich, eine Korrektur für das vom Petroleum gelöste Wasser anzubringen (Schwalbe, Zeitschr. f. ang. Chemie 1907, S. 2166 u. 1908, S. 401).

Völlige Fettfreiheit der Wandungen des Kondensationsraums ist unbedingt erforderlich, wenn glattes Zusammenfließen aller Wassertröpfchen erreicht werden soll. Die gläserne Meßröhre ist mit heißem Bichromat-Schwefelsäuregemisch fettfrei zu erhalten, besonders wenn man mit fließendem Leitungswasser, nicht mit destilliertem Wasser nachspült und nach dem Ablaufen an einem warmen Orte (nicht etwa mit Alkohol und Aether) trocknet.

Wenn das Material es verträgt oder bei Zersetzung die Fehler in erlaubten Grenzen bleiben, wird es sich immer empfehlen, zur Abkürzung der Wasserbestimmung möglichst hochsiedende Kohlenwasserstoffe anzuwenden (Schwalbe, Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 2311).

Nach späteren Untersuchungen von Schwalbe (Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 1321) liegen die Hydratwasserwerte den für hygroskopisches Wasser gefundenen teilweise so nahe, daß man eventuell die Differenzen auf ungenaue Probenahme oder auf ungenaue Wasserbestimmungen im Toluolschrank zurückführen könnte. Schwalbe bezeichnet die von ihm vorgeschlagene Toluol- (bzw. Petroleum)methode zur Hydratwasserbestimmung als unbrauchbar. Es wird ihm zweifelhaft, ob man in den Hydratzellulosen überhaupt über 100° C. abspaltbares Wasser annehmen darf (vgl. S. 75).

J. F. Hoffmann hat die neueren Verfahren zur Wasserbestimmung mit Hilfe der Destillation zusammengestellt (Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 2095). Bei der Wasserbestimmung von zerrissenem Hopfen wurden gleiche Ergebnisse erzielt:

1. Beim Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd;
2. beim Trocknen im Trockenschrank bei 80° C.;
3. bei der Destillation bei 145—148° C. mit einem Gemisch von 4 Teilen Terpentinöl und 1 Teil Toluol.

Die Wasserbestimmung mit Hilfe der Destillation hat den Vorzug, daß sie sich in kurzer Zeit ausführen läßt.

e) Untersuchung auf einen Gehalt an Holzgummi.

Namentlich in der Baumwolle für Nitrierzwecke ist es wichtig, den Gehalt an Holzgummi festzustellen, weil letzteres beim Waschen der Nitrozellulose die Erreichung der chemischen Beständigkeit erschwert. Das Holzgummi ist keine einheitliche chemische Substanz. Man versteht darunter diejenigen Stoffe, welche sich mit Natronlauge aus der Baumwolle ausziehen lassen. Der Auszug enthält, wie bereits S. 11 erwähnt wurde, wachsartige Körper, eine bei 53° C. schmelzende Fettsäure, harzartige, braune Farbstoffe und Pektinsäure.

Zur Untersuchung auf Holzgummi werden 15 g getrocknete Baumwolle mit 300 ccm einer Natronlauge übergossen, welche im Liter genau 50 g Natriumhydroxyd enthält.

Die alkalische Flüssigkeit läßt man unter öfterem Durchschütteln 24 Stunden mit der Baumwolle in Berührung, saugt sie ab und mischt 100 ccm des Filtrats mit 200 ccm Alkohol von 92,5 Gewichtsprozenten. Zu dieser Mischung läßt man nach Zusatz eines Tropfens Phenolphtaleins 9,5 ccm konzentrierte Salzsäure (spezifisches Gewicht 1,19) und so viel Normalsalzsäure fließen, bis die Rotfärbung eben verschwunden ist und

fügt dann noch einen Ueberschuß von 5 ccm Normalsalzsäure hinzu. Die Flüssigkeit bleibt nun 24 Stunden in geschlossenem Gefäße stehen, dann wird der Niederschlag auf einem bei 100° C. getrockneten und in einem hermetisch verschlossenen Wägegläschen gewogenen Filter gesammelt, zuerst mit Alkohol von 92,5 Gewichtsprozenten, dann mit Aethyläther ausgewaschen, bei 100° C. getrocknet und gewogen.

f) Untersuchung auf Fettgehalt.

Die Untersuchung auf Fettgehalt ist ebenfalls bei Baumwolle erforderlich, welche zu Nitrierzwecken dient.

15 g gezupfte und 5 Stunden bei 80—100° C. getrocknete Baumwolle werden mit reinem Aether im Soxhletapparat 4 Stunden lang ausgezogen. Die Lösung wird in einer gewogenen Schale eingedampft und 3—4 Stunden in einem Trockenschrank bei 80—100° C. getrocknet und dann gewogen.

Aus dem Gewicht des Rückstandes wird der Fettgehalt berechnet.

Harzbestimmung in Sulfitzellstoffen.

A. Steinschneider (Zeitschr. f. ang. Chemie 1909, S. 1410) hat einen harzreichen Abfallstoff untersucht. Dieser enthielt auf absolut trockenen Stoff gerechnet:

	Aetherextrakt	Alkoholextrakt
nach 5 Std. . . .	1,15 %	1,54 %
„ 8 „ . . .	1,17 „	1,62 „
„ 12 „ . . .	1,14 „	—
„ 16 „ . . .	—	1,79 „
„ 20 „ . . .	—	1,84 „
„ 24 „ . . .	—	1,82 „

Zum Vergleich der beiden Extrakte wurden einige charakteristische Konstanten bestimmt.

	Aetherextrakt	Alkoholextrakt
Verseifungszahl, heiß . . .	161,3	158,9
Harzzahl	131,5	126,6
Gesamtverseifungszahl, kalt .	168,2	169,4

Beide Extrakte zeigen die typische Reaktion des Kolophoniums (Rotfärbung der Eisessiglösung mit konzentrierter Schwefelsäure); sie sind in heißem Methylalkohol und Aethylalkohol und Eisessig vollständig löslich, doch scheiden sich beim Erkalten kristallinische Niederschläge ab.

Harzbestimmung in Sulfitzellstoffen Dr. Erich Opfermann-Aschaffenburg; Zeitschr. f. ang. Chemie 1909, S. 436.

Steinschneider nimmt an, daß Aether- und Alkoholextrakt miteinander identisch sind; deshalb dürfte für die Harzbestimmung die zwar

langwierige Extraktion mit Alkohol richtiger sein, wenn es sich um absolute Werte für den Harzgehalt eines Zellstoffs handelt, während zur Bestimmung von Vergleichswerten die Aetherextraktion ihrer Bequemlichkeit halber vorzuziehen ist. Der Grund für die verschiedene Ausbeute an Alkohol- und Aetherextrakt wird wohl darin zu suchen sein, daß die Alkoholextraktion bei ungefähr 60° C. vorgenommen wird.

g) Untersuchung auf Aschengehalt.

10 g getrocknete Zellulose werden in einer gewogenen Platinschale verbrannt und bis zum konstanten Gewicht geglüht.

h) Mikroskopische Untersuchung.

Minajeff (Zeitschr. f. ang. Chemie 1909, S. 250) kommt auf Grund seiner mikroskopischen Untersuchungen von gefärbten Fasern zu nachstehenden, für die Beurteilung des Färbeprozesses der Baumwolle bemerkenswerten Folgerungen:

1. Die Cuticula der gebleichten Fasern übt auf den Färbeprozeß keinerlei Einfluß aus.

2. Die schichtartige Struktur der Faserwandung ist wahrscheinlich bedeutungslos, jedenfalls ist ihre Rolle nicht wesentlich. Von Wichtigkeit erscheint die größere Dichtigkeit der Baumwollfaser im Vergleich zu Glanzstoff, womit auch die leichtere Durchdringbarkeit der Glanzstofffasern für die Farbstofflösung in Zusammenhang gebracht werden kann.

3. Eine gewisse Bedeutung des Kanals der Baumwollfaser läßt sich in der ihm gewöhnlich zugeschriebenen Wirkungsweise nicht abweisen, andererseits ist den möglichen Ablagerungen der Beizen und Lacke im Kanal keine größere Wichtigkeit beizumessen, da dies nur in sehr beschränkter Weise, und zwar lediglich von der Seite des abgebrochenen Endes her möglich ist.

Daraus ist ersichtlich, daß den physikalischen Eigenschaften der Faser, der Dicke, Dichte, Kapillarität der Fasersubstanz eine höhere Bedeutung zukäme, als ihrer feineren inneren Struktur.

i) Unterscheidung der verschiedenen Zelluloesarten.

Die Kunstseiden haben einen bedeutend höheren Glanz als die natürliche Seide. Die Festigkeit ist aber geringer.

Wählt man die merzerisierte Baumwolle zum Vergleich, so ergibt sich die Widerstandsfähigkeit der Kunstseiden in feuchtem Zustande als bedeutend geringer.

Unter dem Einfluß von Hitze wird die Kunstseide zerstört. Unterwirft man daher ein aus verschiedenen Fasern hergestelltes Gewebe einer

Temperatur von 200° C., so werden Baumwolle, Wolle und Naturseide nicht verändert. Durch Reiben des Gewebes zerfällt die Kunstseide zu Staub. Dieser wird entfernt. Aus der Gewichtsdifferenz ergibt sich der Gehalt an Kunstseide (Beltzer, Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 1743).

Merzerisierte Baumwolle ist im Gegensatz zu Kunstseide, welche ebenfalls ein Zellulosehydrat ist, gegen Hitze von 110° C. beständig (Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 2541).

Starke Kalilauge löst Naturseide, bringt aber die künstliche, mit Ausnahme der Gelatineseide, nur mehr oder weniger zum Quellen. Alkalische Kupferglyzerinlösung löst Maulbeer- und Tussahseide und auch Gelatineseide, greift aber die aus Zellulose und ihren Derivaten hergestellten Kunstseiden nicht an.

Der Fabrikpreis für 1 kg Kunstseide beträgt etwa:

Chardonnetseide . . .	= 15 Fr.
Glanzstoffseide . . .	= 12 „
Viskoseseide	= 7,50 Fr.
Sthenoseide	= 8,00 „

Die drei Kunstseidearten:

1. Chardonnetseide (aus Nitrozellulose hergestellt),
2. Glanzstoffseide (Lösung von Zellulose in Kupferoxydammoniak),
3. Viskoseseide (Natriumsalz des Zellulosexanthogenats)

können auf nachstehende Weise von einander unterschieden werden:

Gleiche Mengen, etwa 0,2 g der zu prüfenden Seiden werden mit gleichen Mengen Fehlingscher Lösung im Wasserbade etwa 10 Minuten lang erhitzt. Füllt man die Reagenzgläser mit Wasser auf, so zeigt nur das mit Nitroseide beschickte Probierglas eine Grünfärbung, während die Flüssigkeit in den beiden übrigen rein blaugelblich ist. An den Fasern der Nitroseide beobachtet man außerdem sehr deutliche Abscheidungen von gelbem bis rötlichem Kupferoxydul. Nur die Nitroseide zeigt wahrnehmbares Reduktionsvermögen. Diphenylamin in Schwefelsäure gibt bei den aus Kollodium hergestellten Kunstseiden eine starke Blaufärbung, die auch noch bei den gefärbten wahrnehmbar ist, bei anderen Kunstseiden aber nicht auftritt. Das Verhalten zu Chlorzinkjodlösung oder weniger gut Jodjodkaliumlösung gibt eine qualitative Probe zur Bestimmung des Hydratationsgrades. Die stark hydratisierten Zellulosen färben sich mit diesen Reagenzien schwarzblau und verlieren die Färbung nur allmählich. Paulyseide entfärbt sich viel rascher als Viskoseseide. Die beiden Kunstseidearten können dadurch unterschieden werden. Die Hydrozellulosen aber geben mit den genannten Reagenzien entweder keine oder durch Wasser fast momentan zerstörbare Färbungen

(Schwalbe, Ber. 1907, S. 4526). Um Kupferoxydammoniakseide und Viskoseseide zu unterscheiden, übergießt man gleiche Mengen dieser Kunstseiden mit Chlorzinkjodlösung, entfernt das Reagens nach wenigen Augenblicken, wäscht mehrmals mit Wasser, bis dieses nur noch hellgelb gefärbt oder farblos ist. Glanzstoffseide erweist sich nur sehr schwach angefärbt und verliert die bräunliche Tönung sehr rasch beim Waschen. Viskoseseide bewahrt die blaugrüne Färbung länger. Zur Prüfung kann man auch Jodjodkaliumlösung verwenden (Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 348).

Die Nitroseide verhält sich gegenüber basischen Farbstoffen und solchen, welche direkt auf animalische Fasern gehen, ganz ähnlich, wie die tierischen Fasern, sie wird aber auch von Baumwollstoffen direkt angefärbt. Es bedarf also in allen Fällen keines vorausgehenden Beizprozesses. Im Gegensatz dazu bedarf die Glanzstoffseide einer vorhergehenden Tannin-Brechweinsteinpassage beim Anfärben mit basischen Farbstoffen.

Die Viskoseseide färbt sich fast ebenso leicht und ohne vorheriges Beizen mit basischen Farbstoffen wie die Nitroseide.

Nach Knaggs (Chem. Ztg. 1908, Repert. S. 314) wird zum Nachweis merzerisierter Baumwolle diese und gewöhnliche Baumwolle mit einer Spur Benzopurpurin 4B (5 ccm einer Lösung von 0,1 g per Liter auf 100 ccm Wasser) gefärbt; in das heiße Bad läßt man starke Salzsäure (etwa 2 ccm) tropfen, bis die nicht merzerisierte Baumwolle blauschwarz erscheint; die merzerisierte ist dann noch rot. Reduktion mit Titanchlorür ist zur Unterscheidung nicht nötig. In ähnlicher Weise läßt sich Oxyzellulose erkennen. Baumwolle, auf der stellenweise Oxyzellulose, z. B. durch Chlorkalk, erzeugt ist, wird gut ausgewaschen, mit Kongorot in tiefem Ton gefärbt, in genügend Säure gelegt, um das Rot in Blau umzuwandeln, und dann so lange ausgewaschen, bis die unveränderte Baumwolle wieder rot ist. Die Oxyzellulose erscheint dann schwarz. Merzerisierte Baumwolle, falls zugegen, würde rot aussehen. Auch Hydrozellulose kann nicht damit verwechselt werden (siehe auch S. 134).

Wenn Baumwolle zum zweiten Male merzerisiert wird, so nimmt ihre Affinität für Farbstoffe nicht mehr zu. Hiervon ausgehend, läßt sich ein Nachweis der stattgefundenen Merzerisation erbringen. Die Probe Baumwollgewebe wird abgekocht und soweit als möglich entfärbt, auf einen mit Nadeln versehenen Rahmen gespannt und mit Natronlauge von 40° Bé., weiter mit dieser Lauge nach vorheriger Verdünnung mit dem gleichen und dem dreifachen Volumen Wasser betupft. Ist die Lauge dann durch Waschen und Absäuern entfernt, so färbt man mit einem direkten Farbstoff aus.

Ist die Baumwolle nicht merzerisiert gewesen, so färben sich die mit Lauge betupften Stellen tiefer an als das übrige (Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 350).

Um zu erkennen, ob Baumwolle schon merzerisiert ist, hat David (Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 1184) einen Teil des vorher entfärbten Musters nochmals merzerisiert und das Ganze dann z. B. mit Kongo gefärbt. Bei einem schon merzerisierten Muster tritt kein Unterschied in der Tiefe der Färbung ein. Oder er betupft die zu prüfende Baumwolle mit Natronlauge, nötigenfalls nach vorheriger Entfärbung, wäscht und färbt dann mit einem direkten Farbstoff. Färbt sich der mit Lauge behandelte Fleck dunkler, so war die Probe nicht merzerisiert (Chem. Ztg. 1909, S. 753).

W. Vieweg hat Untersuchungen angestellt, in welchem Grade durch Einwirkung kalter Natronlaugen auf Zellulose Merzerisation bewirkt wird (Ber. 1907, S. 3876). Je stärker die Konzentration der Natronlauge ist, desto mehr Natron nimmt die Zellulose auf.

Zellulose (in Form von Verbandwatte) wurde in Natronlaugen von verschiedener Stärke eingetragen. Die jedesmalige Abnahme des Natrongehalts der Laugen wurde genau bestimmt und auf Zellulose berechnet. In ein Pulverglas wurden 200 ccm Lauge gegeben, 50 ccm herauspipettiert und mit $^{1}/_{8}$ Normalsäure titriert. Dann wurden zu der im Pulverglase befindlichen Lauge 3,0 g bei 90° C. getrocknete Watte gegeben, 1 Stunde geschüttelt, 2 Stunde stehen lassen und dann wieder 50 ccm Lauge mit $^{1}/_{8}$ Normalsäure titriert.

Aufnahme von Natron durch Zellulose aus Laugen verschiedener Konzentration:

Laugenkonzentration (100 ccm enthalten g NaOH)	g . NaOH in 100 g Zellulose
0,4	0,4
2,0	0,9
4,0	2,7
8,0	4,4
12,0	8,4
16,0	12,6
20,0	13,0
24,0	13,0
28,0	15,4
33,0	20,4
35,0	22,6
40,0	22,5

Die Aufnahme von Natron durch Zellulose ist untenstehend durch eine Kurve graphisch wiedergegeben.

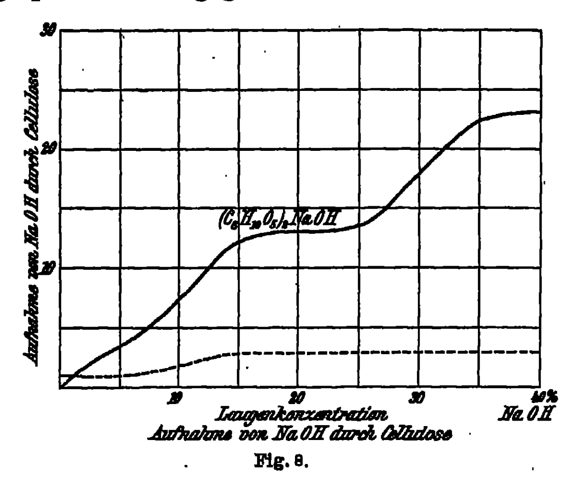


Fig. 8.

— I. Aus Laugen verschiedener Konzentration. ······ II. Aus 2%iger Natronlauge nach Vorbehandlung mit den Laugen von I.

Vieweg nimmt an, daß mit einer 13%igen Natronlauge eine Verbindung von der Formel $(C_6H_{10}O_5)_2$ NaOH und mit 24%iger Natronlauge eine Verbindung von der Formel $(C_6H_{10}O_5)_2(NaOH)_2$ entsteht (vgl. S. 80).

Durch Wasser werden die Natronzelluloseverbindungen völlig zerlegt. Es wird Natronlauge regeneriert und ein Produkt gewonnen, welches sich von der ursprünglichen Zellulose dadurch unterscheidet, daß es ein größeres Aufnahmevermögen für Natron zeigt. Wird diese Zellulose mit heißem Wasser, mit Essigsäure und schließlich mit destilliertem Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen und getrocknet, dann mit 2%iger Natronlauge (100 ccm) ½ Stunde geschüttelt, so werden je nach der Vorbehandlung (Kurve I) verschiedene Mengen Natron von der Zellulose aufgenommen. Die Natronaufnahme ermittelt man, indem man die 2%ige Natronlauge vor und nach dem Schütteln mit der Zellulose titriert. Sie ist durch Kurve II der graphischen Darstellung wiedergegeben.

Natronaufnahme von mit Lauge vorbehandelten Watten aus 2%iger Lauge:

Zellulose, nicht vorbehandelt	1,0% NaOH
100 g Zellulose vorbehandelt m. Lauge von 4% nimmt aus 2%iger Lauge	1,0 g „
„ „ „ „ „ „ 8 „ „ „ „ „	1,4 „ „
„ „ „ „ „ „ 12 „ „ „ „ „	1,8 „ „
„ „ „ „ „ „ 16 „ „ „ „ „	2,8 „ „
„ „ „ „ „ „ 20 „ „ „ „ „	2,8 „ „
„ „ „ „ „ „ 24 „ „ „ „ „	2,8 „ „
„ „ „ „ „ „ 28 „ „ „ „ „	2,9 „ „
„ „ „ „ „ „ 32 „ „ „ „ „	2,9 „ „
„ „ „ „ „ „ 50 „ „ „ „ „	2,9 „ „

Durch Behandlung mit 2%iger Natronlauge kann man ermitteln, bis zu welchem Grade die Merzerisation vorgeschritten ist.

Vieweg nennt den Prozentgehalt an NaOH, welcher von Zellulose durch Behandlung mit 2%iger Natronlauge aufgenommen wird, den Merzerisationsgrad.

Er fand für:

Reine Baumwolle	1,0%,
Sulfitzellstoff	1,2%,
Baumwolle, Togo	1,4%,
Nitrierbaumwolle A.	1,4%,
„ B.	1,5%,
Aegyptische Baumwolle	1,6%,
Natronzellstoff	1,6%,
Filtrierpapier	1,6%,
Sulfatzellstoff	1,7%,
Glanzstoff	4,0%,
Viskose	4,5%.

Zellulose nimmt aus einer mit Kochsalz gesättigten Natronlauge bedeutend mehr NaOH auf, als aus Lauge derselben Konzentration ohne Kochsalz (W. Vieweg, Ber. 1908, S. 3269).

Aufnahme von NaOH durch Zellulosen aus Laugen bei 20°.

Laugenkonzentration %	Baumwolle		Krinol (aus Kupferoxydammoniakzelluloselösung gefällte Zellulose)	
	Natronlauge	Kochsalznatronlauge	Natronlauge	Kochsalznatronlauge
2	0,9	—	4,1	7,2
4	2,7	3,8	—	10,5
8	4,4	6,4	9,1	15,1
12	8,4	14,5	12,7	16,2
16	11,3	17,1	12,7	17,4
20	13,2	17,4	14,1	18,3
24	12,8	18,3	—	19,1

Der Inhalt der Tabelle ist durch nachstehendes Schaubild graphisch dargestellt.

Bei der Einwirkung kalter Natronlauge auf Zellulose jeder Art wird innerhalb eines Konzentrationsintervalles von 11—24% von der Zellulose NaOH in dem Verhältnis aufgenommen, welches einer Verbindung der Formel $C_{12}H_{19}O_{10} \cdot Na$ entspricht.

Die Kurve, welche die Aufnahme von NaOH aus Natronlauge durch

Zellulose wiedergibt, zeigt bei Eintritt dieses stöchiometrischen Verhältnisses einen Knickpunkt.

Der Knickpunkt tritt bei umso niedrigerer Konzentration der Lauge ein, je tiefer die Temperatur ist, je höher der Merzerisationsgrad liegt und je stärker der Gehalt der Lauge an Kochsalz ist.

Vor dem Knickpunkt verläuft die Kurve unregelmäßig, was auf chemische Reaktion schließen läßt, die in der Steigerung des Merzerisationsgrades besteht und ihren Abschluß findet mit der Bildung der Gladstone-

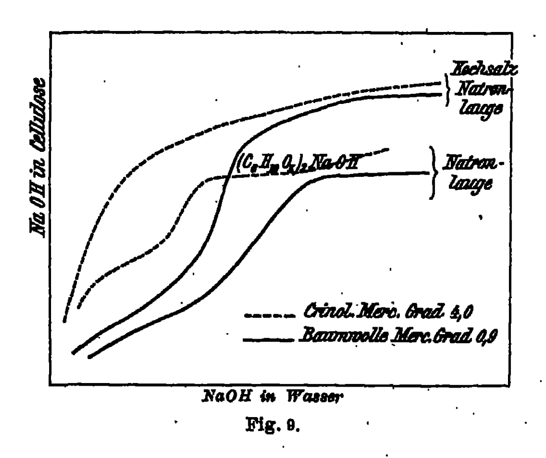


Fig. 9.

schen Verbindung (siehe S. 75). Nach dem Knick nimmt die Kurve einen geradlinigen, horizontalen Verlauf an.

Durch Zusatz von Kochsalz zur Natronlauge bis zur Sättigung tritt zwischen Natronlauge und Zellulose eine chemische und physikalische Reaktion ein (siehe S. 74, vgl. O. Miller, Ber. 1908, S. 4297).

J. Hübner (Zeitschr. f. ang. Chemie 1909, S. 1038) beweist durch Versuche, daß die von W. Vieweg behauptete Steigerung der Merzerisationswirkung durch Sättigung von Natronlauge mit Neutralsalzen nicht stattfindet, sondern, daß im Gegenteil der Salzzusatz schädlich ist (vgl. auch S. 69).

Zur Erkennung von merzerisierter Baumwolle hat J. Hübner (Chem. Ztg. 1908, S. 220) folgende Reaktionen vorgeschlagen:

1. Die Baumwollmuster werden in eine Jodjodkaliumlösung (20 g Jod in 100 ccm einer gesättigten Jodkaliumlösung aufgelöst) für einige Sekunden gelegt. Bei wiederholtem Waschen mit Wasser zeigt sich bald, daß nicht merzerisierte Baumwolle weiß wird, während merzerisierte schwarzblau gefärbt bleibt. Nimmt man zum Waschen anstatt Wasser eine etwa 2%ige Lösung von Jodkalium in Wasser, so wird, nach mehrmaligem Waschen mit dieser Lösung, die nicht merzerisierte Baumwolle bräunlichweiß, während das merzerisierte Muster braun-

schwarz bleibt. Wäscht man nun mit Wasser, so wird das erste Muster vollkommen weiß, während die merzerisierte Baumwolle blauschwarz erscheint.

2. Die Muster werden benetzt, zwischen Filtrierpapier abgepreßt und in eine Chlorzinklösung eingelegt (93,3 g Chlorzink in 100 ccm Wasser und 10—15 Tropfen Jodjodkaliumlösung [1 g Jod + 2 g Kaliumjodid in 100 ccm Wasser]). Merzerisierte Baumwolle färbt sich bald dunkelblau, während die nicht merzerisierte ungefärbt bleibt. Die Jodjodkaliumlösung soll erst kurz vor der Verwendung der Chlorzinklösung zugesetzt werden.

Schwalbe (Zeitschr. f. ang. Chemie 1907, S. 2166) hat Methoden angegeben, um die verschiedenartigen Zellulosen durch Ermittelung der Kupferzahl, des Hydratwassers und Anfärben durch basische Farbstoffe von einander zu unterscheiden (S. 119, 126). Er teilt die Zellulosen in drei Hauptgruppen:

1. Zellulosen und Hydratzellulosen, welche kein oder ganz geringes Reduktionsvermögen und minimales Anfärben durch basische Farbstoffe besitzen.

a) Merzerisierte Baumwolle (Hydratzellulose) $2(C_6H_{10}O_5) + H_2O$,
b) Glanzstoffseide,
c) Viskoseseide.

2. Hydrozellulosen und eventuell Hydrate, welche deutliches Reduktionsvermögen haben und durch basische Farbstoffe nur minimal angefärbt werden:

$$6(C_6H_{10}O_5) + H_2O.$$

3. Oxyzellulosen und eventuell Hydrate, die starkes Reduktionsvermögen und starkes Anfärben durch basische Farbstoffe besitzen (Chardonnetseide).

Nach Schwalbe (Ber. 1907, S. 4526) muß die relativ hohe Kupferzahl (siehe S. 37, 79) der Chardonnetseide auf die unvermeidliche Oxydationswirkung der Salpetersäure zurückgeführt werden, auf die Bildung von Oxyzellulose; auch hier ist der Einfluß verdünnter Säure auf das Reduktionsvermögen, wie Lunge (Zeitschr. f. ang. Chemie 1901, S. 510, vgl. S. 92) nachgewiesen hat, stärker als bei konzentrierter Säure (vgl. S. 145).

Nachstehend sind einige Untersuchungsergebnisse von Karl Schwalbe (Zeitschr. f. ang. Chem. 1908, S. 865) aufgeführt (Ber. 1907, S. 1347) (vgl. S. 84):

Nr.	Material	Kupferzahl	Hygroskopisches Wasser
1	Verbandwatte	1,64	5,2
2	Merzerisiertes gebleichtes Makogarn, gemahlen	1,9	—
3	Glanzstoffseide (Paulyseide)	0,9	10,6
4	Hydrozellulose	5,2	—
5	Pergamentpapier, gemahlen	4,2	—
6	Gebleichte Sulfitzellulose	3,9	—
7	Pergaminzellstoffschleim	3,5	—
8	Ueberbleichter Sulfitzellstoff	19,3	—
9	Oxyzellulose aus Filtrierpapier mit Chlorkalk	7,9	—
10	Gebleichte Baumwolle, Hadernhalbstoff, ausgekocht	6,5	—
11	Viskoseseide	0,8	11,2
12	Chardonnetseide	3,1	12,0
13	Oxyzellulose aus Filtrierpapier mit Chlorkalk	7,6	—
14	Oxyzellulose aus Baumwollsatin mit Natriumhypochlorit und Kohlendioxyd	34,9	9,0
15	Merzerisierter gebleichter Baumwollsatin	0,4	—
16	Merzerisiertes Makogarn	1,6	—

Vieweg (Chem.-Ztg. 1908, S. 329) hat die zur Identifizierung der Zellulose bekannten Konstanten zusammengestellt.

1. Das spezifische Gewicht beträgt etwa 1,54.

2. Die Elektrizitätskonstante des Zellulosehydrats (Viskose) beträgt 7,5, d. h. sie isoliert Elektrizitätsleiter 7mal besser als Luft.

3. Die chemische Zusammensetzung entspricht der Atomanordnung

$$C_{12}H_{20}O_{10}.$$

4. Die Verwandlung der Zellulose in Traubenzucker mit Hilfe von Mineralsäure geschieht nach folgenden Zahlenverhältnissen:

$$C_{12}H_{20}O_{10} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6.$$

5. Die chemischen Eigenschaften sind nur in ihren Grenzwerten konstant. Mit Salpetersäure tritt z. B. erst bei einer gewissen Konzentration der Grenzzustand ein, der durch das konstante Zahlenverhältnis ausgedrückt werden kann:

$$C_6H_{10}O_5 \cdot 3HNO_3.$$

Gegen Salpeter- und Essigsäure verhält sich die Zellulose wie ein dreiwertiger Alkohol, sie bildet also maximal ein Triazetat oder Trinitrat.

6. Bei den Verbindungen der Zellulose mit Alkalien tritt der Grenzwert bei einer Natronlauge ein, die 16—24 g Natron in 100 ccm enthält, und zwar entsteht eine Verbindung folgender Formel:

$$C_{12}H_{19}O_{10}Na$$

(vgl. S. 75).

7. Die Zellulose hat nur wenige Lösungsmittel, die wesentlichsten sind ammoniakalische Kupferhydratlösung und die durch Zusammenwirken von Natronlauge und Schwefelkohlenstoff entstehende Xanthogensäure. Auch hier ergibt sich ein konstantes Verhältnis, das mit atomistischen Formeln wiedergegeben werden kann, nämlich:

$$C_6H_{10}O_5 : Cu$$

und

$$C_6H_{10}O_5 : CS_2 : NaOH.$$

8. Der Wassergehalt der Zellulose ist in doppelter Weise zu berücksichtigen, denn es handelt sich einmal um hygroskopisches und dann um Hydratwasser. Die von trockener Zellulose aus der Luft aufgenommene Feuchtigkeit, das sog. hygroskopische Wasser, läßt sich beim Erhitzen auf 100° C. völlig entfernen und so bestimmen. Die Menge dieses Wassers ist von der Feuchtigkeit der Luft abhängig und beträgt in einer mit Wasserdampf gesättigten Luft etwa 9%. Das Hydratwasser ist das schwerer abspaltbare Wasser der Zellulose, das sich erst bei einer quantitativen Verbrennung zu erkennen gibt (vgl. S. 121) und das sich bei merzerisierter Zellulose dem Grenzzustand nähert, der durch folgende Formel wiedergegeben wird:

$$C_{12}H_{20}O_{10} . H_2O$$

(Schwalbe, Ber. 1907, S. 4525).

Ost und Westhof geben auch der merzerisierten Zellulose die Formel $C_6H_{10}O_5$ (vgl. S. 75).

Es gibt nun Zellulosen, die in allen bisher erörterten Konstanten übereinstimmen, die aber doch in anderen Beziehungen wesentliche Unterschiede zeigen, nämlich in ihren Fähigkeiten, Natron aufzunehmen und Fehlingsche Lösung zu reduzieren.

Die Zellulose wird durch drei verschiedene Gattungen von Chemikalien verändert:

1. durch Alkalien,
2. durch Säuren und
3. durch Bleich-, d. h. Oxydationsmittel.

Durch die Einwirkung der Alkalien erhält die Zellulose eine größere Reaktionsfähigkeit und nimmt infolgedessen Farben usw. leichter auf. Die durch Alkalien veränderte Zellulose nennt man auch Hydratzellulose.

Durch Einwirkung von Säuren auf Zellulose entsteht Hydrozellulose. Diese hat die Eigenschaft, auf Fehlingsche Lösung reduzierend zu wirken.

Die Hydrozellulose hat die Formel:

$$6\,C_6H_{10}O_5 + H_2O$$

(Schwalbe, Ber. 1907, S. 4225; Gladstone, Journ. Chem. Soz. 1852, S. 7; Ost, Zeitschr. f. angew. Chemie 1906, S. 994).

Da durch starkes und lange anhaltendes Kochen der Zellulose mit Säuren schließlich Zucker entsteht, ein Aldehyd mit starkem Reduktionsvermögen gegenüber Fehlingscher Lösung, so ist es erklärlich, daß die Zwischenstufen von Zellulose und Zucker ebenfalls reduzierend wirken.

Durch Oxydationsmittel wird Sauerstoff in das Molekül hineingebracht, die Zellulose wird mürbe und zeigt eine gesteigerte Aufnahmefähigkeit für Farben, dabei wird aber auch das Reduktionsvermögen der Zellulose gesteigert. Das Produkt der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Zellulose sind die Oxyzellulosen (vgl. S. 103).

Je nach der Konzentration wirken die Chemikalien verschieden stark auf die Zellulose ein.

Den Grad der Einwirkung kann man feststellen durch

9. den Merzerisationsgrad und

10. das Reduktionsvermögen (siehe S. 119).

Zur Bestimmung des Merzerisationsgrades werden in ein Pulverglas mit eingeschliffenem Stopfen 200 ccm 2%ige Natronlauge gebracht, von welcher vorher 50 ccm mit 1/2-Normalsäure titriert wurden. Zu der Lauge bringt man 3 g trockene Baumwolle, schüttelt 1/2 Stunde und pipettiert dann wieder 50 ccm der Lauge heraus, die ebenfalls mit 1/2-Normalsäure titriert wird (vgl. S. 127).

Die Ermittlung des Reduktionsvermögens ist auf S. 119 beschrieben.

E. Knecht (Chem. Ztg. 1908, Repert. S. 272) bestimmt den Grad der Merzerisation aus der aufgenommenen Menge Farbstoff. Bei Bestimmung derselben in gewöhnlichem, mit Lauge und mit Salpetersäure merzerisiertem Garn, welche zusammen mit Benzopurpurin 4 B im gleichen Bade gefärbt sind, ergibt sich, daß mit Natronlauge 1,30 spez. Gew. merzerisiertes Garn 4mal so viel, und mit Salpetersäure 1,425 spez. Gew. merzerisiertes Garn fast 8mal so viel Farbstoff aufgenommen haben, wie die gewöhnliche Baumwolle. Andere substantive Farbstoffe verhalten sich ähnlich. Die Farbstoffbestimmung wird mit Titanchlorür ausgeführt. Die Farbe auf nichtmerzerisierter Baumwolle wird mit Salzsäure sofort blau, auf merzerisierter Baumwolle aber, falls nicht zu viel Säure gebraucht wird, nur rotviolett.

Wird nun vorsichtig Titanchlorür zugegeben, bis die Farbe nahezu zerstört ist, so erscheint die gewöhnliche Baumwolle blau, die merzerisierte rot. Der Unterschied wird nur dann deutlich sichtbar, falls Lauge von mindestens 1,15 spez. Gew. ohne Spannung oder 1,175 mit Spannung gebraucht wurde (vgl. S. 126). Unter gleichen Bedingungen nimmt ohne Spannung merzerisierte Baumwolle viel mehr Farbstoff als mit Spannung

merzerisierte auf. Bei gespannt merzerisierter Baumwolle ergaben sich folgende Zahlen:

Stärke der Lauge	Benzopurpurin auf der Faser
1,050 spez. Gew.	1,77 %
1,100 „ „	1,88 „
1,125 „ „	2,39 „
1,150 „ „	2,57 „
1,175 „ „	2,95 „
1,200 „ „	3,02 „
1,225 „ „	3,17 „
1,250 „ „	3,27 „
1,275 „ „	3,38 „
1,300 „ „	3,50 „
1,325 „ „	3,60 „
1,350 „ „	3,66 „

Man kann auch die zurückbleibende Farblösung titrieren.

Die Dauer der Einwirkung der Lauge innerhalb der Grenzen von 40—180 Sekunden bewirkt keine bedeutenden Unterschiede. Auch die Herkunft der Baumwolle beeinflußte die Farbstoffaufnahme, wenn auch merklich, nicht allzu bedeutend. Um zu ermitteln, mit wie starker Lauge Baumwollgarn merzerisiert worden ist, kann man sich daher folgender Methode bedienen: Eine gewogene Menge des zu untersuchenden Garns wird zusammen mit einer gleichfalls gewogenen Menge nicht merzerisierten Garns möglichst ähnlicher Art im gleichen Bade mit 3 % Benzopurpurin 4 B, 5 % Soda, 10 % Salz in der 20fachen Wassermenge gefärbt und die aufgenommene Menge Farbstoff beider Proben quantitativ bestimmt. Hat die Vergleichsprobe 1,77 % Farbstoff aufgenommen, so kann die merzerisierte direkt nach obiger Tabelle beurteilt werden; hat erstere mehr oder weniger Farbstoff aufgenommen, so wird die merzerisierte ebenfalls proportional mehr oder weniger aufgenommen haben. Zur Beurteilung merzerisierter Stückware hat sich diese Reaktion noch nicht verwerten lassen, da sie zu schnell und daher zu ungleichmäßig merzerisiert wird (siehe S. 81).

Knecht hat ferner festgestellt, daß die Farbstoffaufnahme der merzerisierten Baumwolle nach dem Trocknen bei 100° C. stark abnimmt. Bei gewöhnlicher Baumwolle sind die Differenzen unter gleichen Bedingungen außerordentlich gering. Ueber die quantitative Bestimmung einiger Farbstoffe in gefärbten Baumwollwaren hat E. Knecht (Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1910, S. 123) Untersuchungsmethoden angegeben.

Direkte Baumwollfarbstoffe können durch Titration mit Titanchlorid

auf der Faser genau bestimmt werden. Nachdem etwa vorhandenes aktives Chlor aus der zu untersuchenden Stoffprobe durch 5 Minuten langes Kochen mit Salzsäure (1 : 3) entfernt ist, leitet man einen Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit, fügt die Titanchloridlösung hinzu und erwärmt bis zum Verschwinden der Farbe. Nach dem Erkalten bestimmt man den Ueberschuß an Titanchlorid durch Titration mit einer Eisenalaunlösung unter Benutzung von Rhodankalium als Indikator. Die ganze Operation muß zur Vermeidung jeglicher Oxydation in einer Kohlensäureatmosphäre ausgeführt werden.

Zur Bestimmung von Methylenblau wird 1 g Methylenblau in 250 ccm Wasser gelöst und 50 ccm dieser Lösung werden mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure erwärmt. Man leitet nun Kohlensäure durch die Flüssigkeit und titriert mit einer Titanchloridlösung von bekanntem Gehalt bis zur Entfärbung. Der Endpunkt ist sehr scharf zu erkennen.

Unter der Voraussetzung, daß 1 Molekül Farbstoff 2 Atome Wasserstoff zur Reduktion verbraucht, ergab eine Probe Methylenblau rein 95—96% Farbstoff und 4% Wasser.

IX. Zusammensetzung der verschiedenen Zellulosen.

Die Zellulose hat die Formel $C_6H_{10}O_5$. Die Größe des Moleküls ist nicht bekannt (vgl. S. 88). Ob nur ein einfach molekulares, oder ob ein 12faches oder 34faches Molekulargewicht vorliegt, darüber dürfte eine Entscheidung zurzeit unmöglich sein (E. Grandmongin, Chem. Ztg. 1908, S. 242).

Nach Croß und Bevan (Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 1742) verbindet sich die Zellulose abwechselnd mit Säuren oder mit Alkalien. Im einen oder im anderen Falle wird die Zellulose depolymerisiert. Die Gruppe $(C_6H_{10}O_5)n$ spaltet sich, das Hydratationswasser tritt zwischen die Moleküle, und die Dissoziation erreicht ihren Höhepunkt. In diesem Zustande tritt sie am leichtesten in Reaktion. Sie geht mit Salpetersäure die Bildung von Zellulosenitrat, mit Essigsäureanhydrid die Bildung von Zelluloseazetat ein. Mit Benzoylchlorid entstehen die entsprechenden Benzoesäureester

$$C_6H_8O_3 \begin{matrix} \diagup OC_7H_5O \\ \diagdown OC_7H_5O. \end{matrix}$$

Sie kann aber auch gemischte Ester bilden

$$C_6H_6O \begin{matrix} \diagup OC_7H_5O \\ - OC_2H_3O \\ \diagdown OC_2H_3O \\ \diagdown OC_2H_3O \end{matrix}$$

Triazetylbenzoylzelluloseester.

Eder glaubte 4 verschiedene Nitrierungsstufen isolieren zu können (dem Stickstoffgehalt nach). Er schrieb die Formel der Zellulose aus diesem Grunde

$$C_{12}H_{20}O_{10}$$

(Zeitschr. f. ang. Chemie 1901, S. 487 u. 537).

Vieille erhielt zwischen Schießwolle mit 13,47 % N und 6,76 % N 8 verschiedene Nitrierungsstufen. Er verdoppelte daher abermals die Formel für Zellulose und schrieb sie

$$C_{24}H_{40}O_{20}.$$

Lunge und Bebie halten nach ihren Nitrierversuchen diese Formel für richtig.

Im allgemeinen hält man das Molekulargewicht der Zellulose recht hoch. Bumcke und Wolffenstein (Berl. Ber. 1899, S. 2493) haben es zu $(C_6H_{10}O_5)_{12}$ angenommen, Skraup (Wiener Monatshefte 1906, S. 1415) rechnet $(C_6H_{10}O_5)_{34}$ und Nastukoff (Berl. Ber. 1900, S. 2241) $(C_6H_{10}O_5)_4$.

Es ist fraglich, ob man $(C_6H_{10}O_5)n$ als Molekularformel der Zellulose annehmen darf. Franchimont (Rec. trav. chim. des Pays-Bas 1883, S. 244; Zeitschr. f. ang. Chemie 1909, S. 930) hat sich gegen diese Formel gewendet und empfohlen, die mutmaßliche Entstehung der Zellulose durch Anhydrisierung von Glukosemolekülen durch

$$n(C_6H_{12}O_6) - (n - 1)\,H_2O$$

zum Ausdruck zu bringen (vgl. S. 88). Auch Kiliani (Chem. Ztg. 1908, S. 366) hat sich für eine derartige Formel ausgesprochen

$$(C_6H_{10}O_5)n\,.\,H_2O \text{ oder } C_6nH_{(10n+2)}\,O_{(5n+1)}.$$

Aus dem Stickstoffgehalt der Nitrozellulose allein kann man keine Schlüsse auf die Zusammensetzung ziehen, weil erst in neuerer Zeit die Methoden zur Prüfung der chemischen Beständigkeit ein einigermaßen sicheres Resultat geben (Bergmann und Junk, Zeitschr. f. ang. Chemie 1904, S. 982), und daher bei den mit kleinen Mengen ausgeführten Versuchen die Nitrozellulose nicht den Grenzzustand der chemischen Beständigkeit erreicht hat. Ferner ist auch die Löslichkeit der Nitrozellulose zu berücksichtigen. Bei gleicher Menge an unnitrierter Zellulose und bei gleichem Stickstoffgehalt kann die Nitrozellulose in Alkoholäther und in Alkohol unlöslich, in Alkoholäther löslich, dagegen in Alkohol unlöslich und in Alkoholäther und Alkohol löslich sein.

Berl und Klaye (Zeitschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen 1907, S. 403; vgl. S. 93) nehmen an, daß dieses verschiedene Verhalten mit der verschiedenen Molekulargröße der Salpetersäureester erklärt werden muß.

Die höchste Nitrierungsstufe, welche man bei einer chemisch bestän-

digen Schießwolle erreichen kann (vgl. S. 88), dürfte zwischen 13,7 bis 13,8% N liegen (Lunge, Zeitschr. f. ang. Chemie 1901, S. 514; Guttmann, Die Industrie der Explosivstoffe 1895, S. 372; Eder, Ber. 13, S. 169; Hoitsema, Zeitschr. f. ang. Chemie 1898, S. 173; Vieille, Bull. soc. chim. 39, S. 527).

Wenn man in Betracht zieht, daß diese höchstnitrierte Schießwolle noch unnitrierte Zellulose und ätheralkohollösliche Bestandteile mit geringerem Stickstoffgehalt enthält, so scheint die erreichbare höchste Nitrierungsstufe einem Stickstoffgehalt von 14,17% N sehr nahe zu kommen. Einer derartigen Nitrozellulose könnte man die Formel geben:

$$C_{12}H_{10}(OH)_4(ONO_2)_6 = 14{,}17\,\%\ N.$$

Wenn die Nitriersäure 18—20% Wasser enthält, läßt sich mit derselben eine Nitrozellulose von etwa 11,11% N herstellen. Diese ist in Alkohol völlig löslich. Sie entspricht der Formel

$$C_{12}H_{10}(OH)_6(ONO_2)_4 = 11{,}11\,\%\ N.$$

Die Löslichkeit in Alkohol würde dafür sprechen, daß man es mit einem einheitlichen Körper zu tun hat. Es fragt sich, ob bei der Vorbehandlung die Nitrierbaumwolle eine Hydratation erfährt und diese nach dem Nitrierprozeß bestehen bleibt, oder ob je nach dem Wassergehalt der Nitriersäure Salpetersäureester der Hydrozellulose oder Oxyzellulose gebildet werden.

Grandmougin nimmt die Bildung von Hydrozellulose an (Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 343).

Die durch Reduktion aus diesen Nitrozellulosen gewonnene Substanz besteht nicht aus Zellulose, sondern aus einer Hydrozellulose. Piest hält diese Substanz für Oxyzellulose (vgl. S. 146). Dafür scheint die große Affinität der denitrierten Kunstseide für basische Farbstoffe zu sprechen, welche bei unveränderter Zellulose nicht vorhanden ist. Die Nitrozellulosen färben sich nur wenig mit basischen Farbstoffen an, die Affinität wächst aber mit fortschreitender Denitrierung.

Lunge und Bebie (Zeitschr. f. ang. Chemie 1901, S. 511) schließen aus der Anziehungskraft der nitrierten Produkte gegenüber Methylenblau, daß die mit konzentrierter Nitriersäure erhaltenen höher nitrierten Zelluloseprodukte wahre Zellulosenitrate sind, während die mit verdünnteren Säuregemischen erhaltenen schwächer nitrierten Produkte anzusehen sind als Oxyzellulosenitrate bzw. als Gemische von Zellulosenitraten mit Oxyzellulosenitraten.

Bronnert (Bull. de la Société ind. de Mülhouse 1900, S. 177), Vignon (C. r. 1900, S. 509 u. 530; vgl. S. 139) u. a. nehmen bei der Entstehung nitrierter Zellulosederivate die Bildung von Oxyzellulosenitraten an, während nach Bumcke und Wolffenstein (Ber. 1899, S. 2502), Häusser-

mann (Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1906, S. 305) und Ost (Zeitschr. f. ang. Chemie 1906, S. 999) ein Hydrolysierungsvorgang dem Nitrierungsvorgange vorausgehen soll und demnach die als Zellulosenitrate angesprochenen Produkte in Wirklichkeit Hydrozellulosenitrate seien.

Zur Entscheidung dieser Frage haben Berl und Klaye (Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1907, S. 381) neben reiner Zellulose die in der Literatur beschriebenen Hydrozellulosen (siehe S. 83, 86) und Oxyzellulosen (siehe S. 103—105) einer Nitrierung unter sonst genau gleichen Umständen (Zusammensetzung des Säuregemisches, Nitrierdauer und Temperatur) unterzogen und durch chemische und physikalische Methoden Vergleiche zwischen den entstandenen Salpetersäureestern durchgeführt.

Als reine Zellulose verwendeten sie eine mit 2%iger Sodalösung entfettete und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit heißem destilliertem Wasser gewaschene Verbandwatte. Diese, sowie alle anderen zur Nitrierung kommenden Produkte wurden im Vakuumexsikkator bei 105° C. über P_2O_5 getrocknet. Zur kolorimetrischen Untersuchung wurde als Normallösung eine Lösung von 0,005 g Methylenblau in 100 ccm Wasser benutzt. In 200 ccm dieser Lösung (enthaltend 0,01 g Methylenblau) wurden 0,5 g des Zellulosederivats gebracht und 24 Stunden bei öfterem Durchrühren bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit wurde die teilweise entfärbte Lösung durch Vergleich mit der Normallösung auf ihren Gehalt an Farbstoff geprüft und durch Differenzbestimmung die Menge des absorbierten Farbstoffs ermittelt.

Die Bildung von Oxyzellulose veranlaßt eine Steigerung der Anziehungskraft für basische Farbstoffe (vgl. S. 131).

Berl und Klaye glauben, daß bei der Stärke der Reduktionswirkung gegenüber Fehlingscher Lösung (Kupferzahl) die Intensität der Vorbehandlung eine große Rolle spielt. Es ist fraglich, ob auf Grund dieser Erkenntnis quantitativen Reduktionsbestimmungen eine große Rolle zur chemischen Unterscheidung der Zellulosearten zuzusprechen ist (vgl. S. 11, 119, 133).

Die Vergleichsnitrierungen von Vignon (C. r. 1898, S. 1658) ergaben für Nitrozellulose und Nitrohydrozellulose den gleichen N-Gehalt von 12,75% N, während Nitrooxyzellulose, unter gleichen Bedingungen dargestellt, einen N-Gehalt von 12,46% aufwies. Vignon zieht den Schluß, daß bei Umwandlung von Zellulose in Hydro- und Oxyzellulose keine wesentlichen Aenderungen im Zellulosemolekül vor sich gehen.

Bumcke und Wolffenstein (Ber. 1899, S. 2502) halten die durch Behandlung von Zellulose, Hydralzellulose und Azidzellulose mit Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1,48) bei 85° C. erhaltenen Produkte für Nitrohydrozellulose. Wahrscheinlich findet bei der hohen Nitriertemperatur ein Abbau des ursprünglichen Zellulosemoleküls statt.

Berl und Klaye verwendeten zu ihren Versuchen Mischsäure mit

46,22 % H_2SO_4
42,03 „ HNO_3
0,25 „ N_2O_4
11,50 „ H_2O

Nitriertemperatur: 19—20° C.
Nitrierzeit: 24 Stunden.

Die Nitroprodukte wurden durch Pressen von der Säure befreit, zuerst mit kaltem, dann mit heißem Wasser 3 Tage lang gewaschen und im Vakuumexsikkator über P_2O_5 bei 35—40° C. getrocknet.

Berl und Klaye kommen zu dem Schluß:

1. Daß hochnitrierte Zellulose (bei Zimmertemperatur dargestellt) mit 13,5 % N als Salpetersäureester der reinen Zellulose anzusprechen ist, ein Schluß, der mit den Folgerungen von Lunge und Bebie übereinstimmt (siehe S. 138). In den Nitroprodukten wurde gefunden:

Nr.	Ausgangsmaterial der Nitrierung	Nitrometer N %	Löslichkeit in Alkoholäther %	Kolorim. Untersuchung mg Methylenblau fixiert von 1 g Substanz	Viskosität Zellulosenitrat I mit 13,5 N = 10	Mikroskopische Untersuchung
1	Zellulose	13,50	1,8	0,6	10,0	Fasern vollständig erhalten, unter dem Polarisationsmikroskop stahlblau
2	Hydrozellulose	13,28	12,15	2,4	65,7	Unter dem Polarisationsmikroskop neben stahlblauen auch graue Fasern
3	H_2O_2: Hydralzellulose S. 107	13,07	22,5	2,4	8,13	Struktur erhalten, unter Polarisationsmikroskop stahlblau
4	$KMnO_4$-Oxyzellulose S. 108	13,31	18,0	1,6	5,15	Unter Polarisationsmikroskop blau
5	Br-Oxyzellulose S. 105	12,92	15,5	3,5	9,06	Unter dem Polarisationsmikroskop blau mit viel grauen Fasern
6	$Ca(MnO_4)_2$ Oxyzellulose S. 106	13,25	20,5	3,3	11,10	Fasern gut erhalten, unter Polarisationsmikroskop blau
7	HNO_3-Oxyzellulose S. 104	12,87	34,0	5,0	7,94	Körnchen bzw. Fäserchen, unter Polarisationsmikroskop an Kanten blau durchscheinend
8	$KClO_3$-Oxyzellulose S. 103	13,04	18,0	3,0	7,20	Unter dem Polarisationsmikroskop blau und violettstichig

2. Die Betrachtung der Werte für den Stickstoffgehalt der Hydrozellulosenitrate und Oxyzellulosenitrate ergibt, trotzdem mit der gleichen Mischsäure unter den gleichen Bedingungen wie Zellulose nitriert wurde, einen auffallenden Mindergehalt an Stickstoff. Es gelang nicht, Hydrozellulose und Oxyzellulose bis zum gleich hohen Stickstoffgehalt zu nitrieren wie reine Zellulose, auch bei sorgfältiger Einhaltung der gleichen Nitrierbedingungen.

3. Die Löslichkeitsverhältnisse der erhaltenen Salpetersäureester von Hydrozellulose und Oxyzellulose in Aetheralkohol sind die gleichen wie der aus reiner Zellulose erhaltenen Produkte mit gleichem Stickstoffgehalte.

4. Zellulose, Hydrozellulose und Oxyzellulose besitzen eine wesentlich stärkere Attraktionsfähigkeit gegenüber Methylenblau als ihre Salpetersäureester.

5. Die Attraktionsfähigkeit der Hydrozellulosenitrate und Oxyzellulosenitrate gegenüber Methylenblau ist wesentlich größer als die aus reiner Zellulose erhaltenen Salpetersäureester mit gleichem Stickstoffgehalte.

6. Die Viskosität von Lösungen von Zellulosenitraten in Azeton wächst — bei gleicher Nitriertemperatur und gleicher Nitrierzeit — mit Steigerung des Stickstoffgehaltes.

7. Die Behandlung von Zellulose mit Säuren und Oxydationsmitteln zum Zwecke der Hydro- resp. Oxyzellulosebildung ist mit einem Abbau des komplexen Zellulosemoleküls verknüpft.

Berl und Klaye haben nicht angegeben, ob die erhaltenen Zellulosenitrate chemisch beständig waren. Piest (Zeitschr. f. ang. Chemie 1909, S. 1215) hat normale und stark gebleichte Baumwolle mit Mischsäure derselben Zusammensetzung (69 H_2SO_4, 20,5 HNO_3, 10,5 H_2O) bei derselben Temperatur nitriert und kam zu folgendem Ergebnis:

1. Bei gleicher Zusammensetzung der Mischsäure und gleicher Nitriertemperatur hat Nitrozellulose, aus stark gebleichter Baumwolle hergestellt, bei etwas niedrigerem Stickstoffgehalt bedeutend höhere Löslichkeit in Aetheralkohol als solche Nitrozellulose, welche aus normal vorbereiteter Baumwolle hergestellt ist. Die Löslichkeit der Nitrozellulose in absolutem Alkohol nimmt zu, je stärker die Baumwolle gebleicht ist.

2. Aus stark gebleichter Baumwolle gefertigte Nitrozellulose läßt sich schwerer chemisch beständig waschen als solche, welche aus normal vorbereiteter Baumwolle erhalten wird. Es ist eine größere Anzahl heißer Wäschen nötig als bei Nitrozellulose, welche aus normal vorbereiteter Baumwolle hergestellt ist, um den Grenzzustand der chemischen Beständigkeit zu erreichen.

3. Chemisch beständige Nitrozellulose hat eine größere Löslichkeit in Aetheralkohol als solche, welche nicht chemisch beständig gewaschen ist.

Oskar Guttmann (Zeitschr. f. ang. Chemie 1909, S. 1717) kam zu

demselben Resultat. Je stärker die Baumwolle gebleicht ist, d. h. je mehr Oxyzellulose sie enthält, desto schwieriger im Verhältnisse ist es, die daraus hergestellte Nitrozellulose beständig zu machen und desto löslicher ist dieselbe in Aetheralkohol und desto geringer ist ihre Viskosität.

Das Verhalten der verschiedenen Schießwollen, welche aus normal vorbereiteter, merzerisierter und stark gebleichter Baumwolle hergestellt sind, gegen $^1/_2$-normalwässerige Natronlauge und starke Schwefelammonlösung (etwa 50 g H_2S in 1 l Ammoniak, 25 %) gibt ein Mittel, um an der Schießwolle zu erkennen, welche Art der Vorbereitung die Baumwolle erfahren hatte, welche zur Herstellung der Schießwolle verwendet wurde.

Wenn man 1 g Schießwolle mit 50 ccm der oben erwähnten Flüssigkeiten bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt, den Rückstand durch einen Goochtiegel mit Asbesteinlage filtriert, mit heißem Wasser auswäscht und den mit Schwefelammon erhaltenen Rückstand nach dem Trocknen mit Schwefelkohlenstoff auswäscht, so zeigt sich, daß

a) durch Einwirkung von $^1/_2$-normalwässeriger Natronlauge:

1. Schießwolle aus normal vorbereiteter Baumwolle hergestellt, nach 10 Tagen etwa 8 % Rückstand mit etwa 12 % N hinterläßt;

2. Schießwolle aus stark gebleichter Baumwolle hergestellt (Kupferzahl 16,2), bereits nach 4 Tagen nur 1,7 % Rückstand mit etwa 9,5 % N gibt;

3. von Schießwolle aus merzerisierter Baumwolle hergestellt, nach 10 Tagen etwa 13 % Rückstand mit etwa 11 % N hinterbleiben.

Einwirkung von $^1/_2$-wässeriger NaOH auf:

Nr.	Zeit der Einwirkung Tage	Schießwolle aus					
		normal vorbereiteter Baumwolle hergestellt		stark gebleichter Baumwolle hergestellt		merzerisierter Baumwolle hergestellt	
		Rückstand %	N des Rückstandes %	Rückstand %	N des Rückstandes %	Rückstand %	N des Rückstandes %
1	2	64,64	13,17	8,99	11,44	66,6	12,58
2	3	—	—	—	—	—	—
3	4	34,71	13,10	1,78	9,76	43,5	12,11
4	5	25,25	12,96	—	—	—	—
5	6	—	—	0,62	—	28,42	12,13
6	7	—	—	—	—	—	—
7	8	14,06	12,68	1,12	—	19,62	11,96
8	9	—	—	—	—	—	—
9	10	8,78	12,25	0,80	—	13,30	11,26
10							

(Die Schießwolle aus normal vorbereiteter Baumwolle hat
13,20 % N
9,19 „ Löslichkeit in Aetheralkohol.
Die Schießwolle aus stark gebleichter Baumwolle hat
12,71 % N
40,93 „ Löslichkeit in Aetheralkohol.
Die Schießwolle aus merzerisierter Baumwolle hat
12,96 % N
21,84 „ Löslichkeit in Aetheralkohol.)

b) Durch Einwirkung von starker Schwefelammoniumlösung (etwa 50 g H_2S in 1 l):

1. Schießwolle aus normal vorbereiteter Baumwolle nach 8 Tagen etwa 49,5 % Rückstand;

2. Schießwolle aus stark gebleichter Baumwolle (Kupferzahl 16,2) nach 8 Tagen etwa 37,5 % Rückstand;

3. Schießwolle aus merzerisierter Baumwolle hergestellt, nach 8 Tagen etwa 52 % Rückstand hinterläßt.

Die Widerstandsfähigkeit der drei verschiedenen Schießwollen steht im gleichen Verhältnis zur Widerstandsfähigkeit der drei verschieden vorbereiteten Baumwollen gegen ½-normalwässerige Natronlauge. Wird 1 g Baumwolle mit 50 ccm ½-normalwässeriger Natronlauge 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht, so hinterläßt normal vorbereitete Baumwolle 91,4 %, merzerisierte Baumwolle 94,3 % und stark gebleichte Baumwolle (Kupferzahl 16,2) 59,0 % Rückstand.

Zur Prüfung, ob die Kollodiumwollen, welche aus normal vorbereiteter Baumwolle hergestellt sind, Salpetersäureester der Oxyzellulose sind, hat Piest ihr Verhalten gegen Alkalien geprüft.

Einwirkung von ½-normalwässeriger Natronlauge auf Kollodiumwolle aus normal vorbereiteter Baumwolle.

Zu den Versuchen wurde verschiedenartig hergestellte Kollodiumwolle benutzt.

Kollodiumwolle a.

Wassergehalt der Nitriersäure	15 %
Nitriertemperatur	15—20° C.

Zusammensetzung:

Stickstoffgehalt	12,36 % N
Löslichkeit in Aetheralkohol	94,5 „ „
Fremde Beimengungen	0,75 „ „
Asche	0,29 „ „
Chemische Beständigkeit	2,2 ccm

NO-Abspaltung nach Bergmann-Junk.

Kollodiumwolle b.

Wassergehalt der Nitriersäure	20,9 %
Nitriertemperatur	34—40° C.

Zusammensetzung:

Stickstoffgehalt	10,29 % N
Löslichkeit in Aetheralkohol . . .	72,1 „ „
Löslichkeit in Alkohol absolut . .	47,24 „ „
Fremde Beimengungen	9,67 „ „
Asche	0,27 „ „
Chemische Beständigkeit	1,5 ccm

NO-Abspaltung.

Kollodiumwolle c.

Wassergehalt der Nitriersäure	19,8 %
Nitriertemperatur	50° C.

Zusammensetzung:

Stickstoffgehalt	10,53 % N
Löslichkeit in Aetheralkohol . . .	99,75 „ „
Löslichkeit in Alkohol absolut . .	94,32 „ „
Fremde Beimengungen	0,4 „ „
Chemische Beständigkeit	4,5 ccm

NO-Abspaltung.

1 g Kollodiumwolle blieb mit 50 ccm 1/2-normalwässeriger Natronlauge stehen. Der Rückstand wurde durch einen Goochtiegel mit Asbesteinlage abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und das Filtrat mit 1/2 HCl zurücktitriert.

Wenn man diese Ergebnisse mit denen der Einwirkung von 1/2-wässeriger Natronlauge auf Schießwolle vergleicht, so sieht man, daß die Kollodiumwolle a sich ebenso gegen 1/2-wässerige Natronlauge verhält wie Schießwolle aus normal vorbereiteter Baumwolle und Kollodiumwolle b und c sich ähnlich verhalten wie Schießwolle aus stark gebleichter Baumwolle (Kupferzahl 16,2). Wenn hochnitrierte Schießwolle (aus normal vorbereiteter Baumwolle) mit 13,5 % ein Ester der reinen Zellulose ist, so werden bei höherem Wassergehalt der Nitriersäure die Nitrozellulosen mit geringerem Stickstoffgehalt neben Salpetersäureester der reinen Zellulose solche der Oxyzellulose enthalten infolge des oxydierenden Einflusses der Nitriersäure. Hierher gehört Schießwolle mit 13,20 % N (und 11 % Wasser der Nitriersäure) und die Kollodiumwolle a mit 12,36 % N (und 15 % Wasser der Nitriersäure). Diese beiden Nitrozellulosen sind vorwiegend Ester der reinen Zellulose. Die Kollodiumwolle b mit 10,29 % N (und 20,9 % Wasser der Nitriersäure) und Kol-

Nr.	Bezeichnung der Kollodiumwolle	Zeit der Einwirkung Tage	verbraucht 1/2 NaOH ccm	berechnet auf N %	Rückstand %	N des Rückstandes %
1	a	2	7,6	5,32	60,97	11,94
2		4	13,9	9,73	30,44	nicht bestimmt
3		6	18,7	13,09	19,41	11,64
4		8	21,1	14,77	13,75	11,42
5		11	22,6	16,82	9,65	11,15
6	b	2	12,1	8,47	7,27	10,91
7		4	14,5	10,15	5,08	10,15
8		7	16,2	11,34	3,83	9,90
9		8	16,9	11,83	3,47	9,97
10		10	17,5	12,25	2,57	10,04
11	c	2	13,0	9,10	2,07	9,45
12		4	15,2	10,64	0,92	8,88
13		6	16,9	11,83	0,75	0
14		8	17,7	12,39	0,75	0
15		11	18,7	13,09	0,65	0

lodiumwolle c mit 10,53 % N (und 19,8 % Wasser der Nitriersäure) bestehen in der Hauptsache aus Estern der Oxyzellulose. Durch die verdünnte Mischsäure ist bei der Nitrierung eine Oxydation der Zellulose erfolgt. Die Oxydation wird noch durch die höhere Nitriertemperatur begünstigt. Die Kollodiumwollen bestehen daher aus einem Gemenge von Estern der reinen Zellulose mit Estern der Oxyzellulose. Je größer der Wassergehalt der Nitriersäure ist, desto mehr Ester der Oxyzellulose enthält die Kollodiumwolle. Dies stimmt überein mit den Ergebnissen von Lunge und Bebie (Zeitschr. f. ang. Chemie 1901, S. 485 u. 507) und von Berl und Klaye (Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1907, S. 381), welche den Gehalt der Nitrozellulose an Oxyzelluloseester durch die Anziehungskraft der letzteren gegenüber Methylenblaulösung bestimmten.

Durch starke Schwefelammonlösung (etwa 50 g H_2S in 1 l Ammoniak, 25 %) wird Nitrozellulose bei gewöhnlicher Temperatur in 4 Tagen völlig gespalten. Die zurückbleibende Zellulose enthält keinen Stickstoff mehr. Wenn man 1 g Nitrozellulose mit 50 ccm derartiger Schwefelammonlösung 4 Tage stehen läßt, den Rückstand filtriert, erst mit heißem Wasser und nach dem Trocknen mit Schwefelkohlenstoff auswäscht und die Kupferzahl des Rückstandes bestimmt, so erhält man Aufschluß über die Beschaffenheit der aus der Nitrozellulose abgespaltenen Zellulose.

Nr.	Art der Nitrozellulose	Kupferzahl der verwendeten Baumwolle	Wassergehalt der Nitriersäure %	Stickstoffgehalt der Nitrozellulose %	Nach der Behandlung mit Schwefelammon verbleibender Rückstand (Zellulose) %	Kupferzahl des Rückstandes	Theoretisch berechneter Rückstand %
1	Schießwolle aus normal vorbereiteter Baumwolle	1,85	11	13,18	51,71 51,90	16,97 16,53	57,6
2	Schießwolle aus stark gebleichter Baumwolle	16,2	10,5	12,71	41,00 39,72	16,90 17,37	59,0
3	Schießwolle aus merzerisierter Baumwolle	1,58	10,5	12,96	51,79 52,67	15,00 15,26	58,3
4	Kollodiumwolle a	unter 2	15	12,86	59,05	11,01	60,5
5	Kollodiumwolle	unter 2	15	12,4	57,78 57,77	11,08 11,17	—
6	Kollodiumwolle c	unter 2	19,8	10,53	63,00 62,50	8,36 8,88	65,9
7	Kollodiumwolle b	unter 2	20,9	10,29	65,62 65,40	7,09 6,77	—

Betrachten wir in der Zusammenstellung die laufenden Nr. 1—3, so ist bei laufender Nr. 2 die Kupferzahl der Zellulose etwa dieselbe geblieben wie die der Baumwolle, welche zur Herstellung der Schießwolle verwendet wurde. Bei den laufenden Nr. 1 und 3 haben die Kupferzahlen der zurückgewonnenen Zellulose etwa denselben Wert erreicht wie bei laufender Nr. 2.

Die Kupferzahlen der Baumwollen, welche für die Schießwollen laufende Nr. 1 und 3 verwendet wurden, liegen aber unter Nr. 2. Bei der Einwirkung von Schwefelammon auf Nitrozellulose findet eine Aenderung im Molekül der Zellulose statt. Die Zellulose wird in Oxyzellulose übergeführt. Bei den laufenden Nr. 4—7 sind die Kupferzahlen geringer. Wenn man aber berücksichtigt, daß je nach dem Grade der Oxydation die Oxyzellulose mehr oder weniger alkalilösliche Bestandteile enthält und diese alkalilöslichen Bestandteile stark reduzierend wirken, so muß bei den Kollodiumwollen beim Filtrieren Oxyzellulose in Lösung gegangen sein. Daß dies der Fall sein kann, ergibt sich daraus, daß stark gebleichte Baumwolle mit der Kupferzahl 16,2 nach 5tägiger Behandlung mit Schwefelammonlösung 88,2 % Rückstand mit einer Kupferzahl 11,23 hinterließ.

Die geringe Festigkeit der Chardonnetseide wird ebenfalls auf die Anwesenheit von Oxyzellulose geschoben, die sich bei der Denitrierung bildet (Zeitschr. f. ang. Chemie 1907, S. 1727).

Vignon (Zeitschr. f. ang. Chemie 1901, S. 511) bestimmte das Reduktionsvermögen verschiedener Nitrozellulosen gegenüber Fehlingscher Lösung und fand dasselbe ungefähr gleich groß bei nitrierter Zellulose wie bei nitrierter Oxyzellulose. Auch hier ist durch die Einwirkung von Alkali auf Nitrozellulose die Bildung von Oxyzellulose eingetreten.

Aus dem bei der Behandlung der Nitrozellulose mit Schwefelammon verbleibenden Rückstand lassen sich Schlüsse auf die Vorbehandlung der Baumwolle ziehen. Die Kupferzahl dieses Rückstandes steht im umgekehrten Verhältnis zum Wassergehalt der Nitriersäure.

A. G. Green (Zeitschr. f. ang. Chemie 1904, S. 1121) ist der Ansicht, daß die Gründe, welche die Veranlassung sind, für die Zellulose ein Multiplum der Formel $C_6H_{10}O_5$ anzunehmen, nicht genügend gestützt sind. Er glaubt, daß der Zellulose die einfache Formel $C_6H_{10}O_5$ zugeschrieben werden muß, bevor nicht weitere Beweise für ein höheres Molekulargewicht erbracht seien. Green bringt nachstehende Konstitutionsformel in Vorschlag:

```
CH(OH) — CH — CH — OH
          \    \
           O    O
          /    /
CH(OH) — CH — CH2
```

Nach dieser Formel wird die Zellulose als ein inneres Anhydrid der Glykose dargestellt.

Die Glykose ($C_6H_{12}O_6$) enthält nach Tollens (Kohlenhydrate II, 1895, S. 14; vgl. auch Ernst Schmidt, Pharmaz. Chemie 1896, S. 771) 5 Hydroxyle und hat den Charakter eines 5atomigen Alkohols.

```
   COH
    |
   HCOH
    |
  OHCH
    |
   HCOH
    |
   HCOH
    |
   CH2OH
```

Glykose.

Die vorgeschlagene Formel würde eine Erklärung der Reaktion Fentons geben, wonach durch Behandlung von Zellulose mit trockenem Salzsäuregas oder mit Bromwasserstoffsäure in der Kälte Chlormethyl oder Brommethylfurfurol gebildet wird. Durch Hydratation, d. h. durch

Einführung von Wasserstoffatomen würde ein Zwischenprodukt entstehen:

```
CH = C — C — H(OH)
|     \     \
|      O     O
|     /     /
CH = C — CH2
```

das durch Addition von HBr

```
CH = C — CH(OH)2
      \
       O
      /
CH = C — CH2Br
```

liefern und durch Abgabe von Wasser

```
CH = C — CHO
      \
       O
      /
CH = C — CH2Br
```

(ω-Brommethylfurfurol) ergeben würde. Das genannte Zwischenprodukt hat die empirische Formel $C_6H_6O_3$. Dies ist die „Keto-R-Hexengruppe", welche im Lignin enthalten ist. Nach Cross und Bevan (Tollens, Kohlenhydrate II, 1895, S. 272) sind im Lignin enthalten:

$C_6H_6O_3$ Keto-R-Hexengruppe
$C_{11}H_{10}O_4$ ein Furfurol gebender Komplex
$2\,CH_3O$ 2 Oxymethylgruppen
$C_{19}H_{22}O_9 = C_{17}H_{16}O_7(OCH_3)_2$

Das Lignin ist mit der Zellulose in der Holzfaser enthalten. Es wäre eine physiologische Erklärung der Abstammung des Lignins von der Zellulose gegeben.

Das Verhalten der Zellulose bei der Merzerisation und in der Viskosereaktion läßt sich auf eine Aufschließung der zentralen O-Gruppe der Zellulose nach obiger Strukturformel zurückführen. O gibt mit Natronlauge

— ONa
— ONa

und sodann bei der Regenerierung der Zellulose

— OH
— OH,

wodurch eine Hydratation der ursprünglichen Zellulose herbeigeführt wird. H. Ost und F. Westhoff fanden dagegen, wie schon auf S. 75 bemerkt wurde, daß merzerisierte Zellulose und aus jungen Viskoselösungen

abgeschiedene Zellulose, bei 120—125° C. getrocknet, in ihrer chemischen Zusammensetzung nicht von der ursprünglichen Zellulose verschieden sind.

P. D. Zacharias (Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 1903; Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1908, S. 415) stellte zuerst die Ansicht auf, daß die Nitrozellulosen keine Ester seien, also keine Zellulosenitrate, daß sie überhaupt keine rein chemischen Verbindungen zwischen Zellulose und Salpetersäure darstellen, sondern Adsorptionsverbindungen, wie solche bei den Kolloiden vorkommen, und daß sie durch Ersatz der Konstitutionswassermolekeln der Zellulose durch Salpetersäureanhydrid gebildet werden.

Dem Kolloid Zellulosenitrat gibt er die Formel $C_{24}(H_2O)_{16}(N_2O_5)_4$, wobei also in der Zellulose $C_{24}(H_2O)_{20}$ vier H_2O durch $4 N_2O_5$ ersetzt sind.

Justin-Mueller (Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1908, S. 415) hält es nicht für annehmbar, daß in den Zellulosemolekeln die Wasserstoff- und Sauerstoffatome in Form von Konstitutionswasser vorhanden sind; er betrachtet die Gruppierung als eine komplexere und hält das Vorhandensein von — OH-Gruppen für sicher.

Dem Tetranitrat gibt er daher die Formel $C_{24}H_{32}(N_2O_5)_4O_{16}$. Die Wirkung der Salpetersäure ist nach seinen Beobachtungen eine durch Deshydratation sich vollziehende Adsorptionsreaktion; dieselbe geht in 2 Stadien vor sich, 1. durch Deshydratation der Salpetersäure

$$8 NO_3H + x H_2SO_4 = 4 N_2O_5 + 4 H_2O$$

und 2. durch Deshydratieren der Zellulose

$$2 C_{12}H_{20}O_{10} + x H_2SO_4 + 4 N_2O_5 = C_{24}H_{32}(N_2O_5)_4O_{16} + 4 H_2O.$$

Die Deshydratation der Zellulose kann sich ohne die Voraussetzung von Konstitutionswassergruppen vollziehen und zwar durch Kondensation von Hydroxyl (OH) mit Wasserstoff (H), entweder durch Vereinigung von 2 Zellulosemolekeln oder durch Vereinigung in einem Molekel selbst, da letzteres wahrscheinlich ein Multiplum von den gewöhnlich angenommenen $(C_{12}H_{20}O_{10})x$ ist. Der Autor kommt zu dem Schluß, daß die Nitrationsgrade den Deshydrationsgraden der Zellulose proportional sind; die Adsorption hat große Aehnlichkeit mit der Bildung von Estern und Salzen, ist jedoch nicht damit identisch.

Die Bezeichnung muß nach Justin-Mueller eine andere sein und wird „Nitrazellulosen" als solche vorgeschlagen (Mono-, Bi-, Tetra-, Penta-, Hexanitrazellulosen). Das Kollodium, dessen Hauptbestandteile Tetra- und Pentanitrazellulosen sind, ist in Lösung ein Organosol, geht nach dem Verdunsten der organischen Lösungsmittel in ein Gel über; es stellt weder ein eigentliches Hydrogel noch Organogel dar, ist vielmehr als Nitragel zu bezeichnen, für das Justin-Mueller als kolloid-chemische Bezeichnung das Wort „Zellulosenitragel" vorschlägt.

Nach J. F. Briggs (Chem. Zentralbl. 1909, S. 270) führen die Leichtigkeit der Hydrolyse zu Hydrozellulose und die Resistenz der letzteren gegen weitere Hydrolyse zu der Annahme, daß der Zellulosekomplex 2 Hydrozellulosereste enthält, die durch eine gewöhnliche Anhydridbildung (wie in der Stärke) verbunden sind, daß aber die Bausteine der Hydrozellulose unter sich anders und fester verbunden sind. Es ist noch nicht festgestellt, ob Zellulose tatsächlich und ausschließlich ein Polysaccharid wie Stärke ist, ob sie quantitativ in Monosaccharid überführbar ist, welcher Natur der eventuelle Rückstand ist und ob die normale Zellulose der Holzfaser identisch mit dem normalen Zellulosetyp, der Baumwollfaser, ist.

Die Frage der Konstitution und der Anzahl der OH-Gruppen der Zellulose ist noch nicht geklärt.

Ost (Zeitschr. f. ang. Chemie 1906, S. 993) fand für reine Zellulose im Mittel 44,26% C und 6,25% H (vgl. auch C. Schwalbe, Zeitschr. f. ang. Chemie 1909, S. 929).

Während Law, Ost (Zeitschr. f. ang. Chemie 1906, S. 993) und andere (siehe S. 109) auf die Formel $C_6H_{10}O_5$ bezogen nur das Triazetat erhalten konnten, haben Croß und Bevan (Soz. 57, 2, siehe auch Beilstein I, 1893, S. 1077) durch 16stündiges Kochen von Baumwolle mit Essigsäureanhydrid und einer Spur $ZnCl_2$ eine Pentazetylzellulose

$$C_6H_5(C_2H_3O)_5O_5$$

hergestellt.

Von Verbindungen der Zellulose mit Salpetersäure konnte von allen Forschern als höchste Nitrierungsstufe ein Salpetersäureester erzeugt werden, welcher annähernd der Trinitrozellulose

$$C_6H_5(OH)_2(ONO_2)_3$$

entspricht (siehe S. 88, 138).

Die Arbeiten von Croß und Bevan, aus denen ein verschiedenes Verhalten der Essigsäure einerseits und der Salpetersäure anderseits bezüglich des maximalen Ersatzes der Hydroxylgruppen der Zellulose hervorging, veranlaßten Berl und Smith (Ber. 1907, S. 903), nach gemischten Azetonitraten zu suchen (vergl. S. 50). Sie wendeten eine Nitrozellulose mit 12,90 % N an. 5 g derselben wurden mit Eisessig durchtränkt und hierauf mit 100 ccm Essigsäureanhydrid übergossen. Nach einiger Zeit entsteht eine dickflüssige, durchscheinende Masse, welche auch bei längerem Stehen keine merkbare Veränderung erkennen läßt. Durch Eingießen in viel Wasser wird ein Salpetersäureester mit 12,74% N erhalten.

Wird zu der gelatinösen Lösung etwas konzentrierte Schwefelsäure (2 ccm) gesetzt, so erfolgt eine überaus heftige Reaktion. Um durch die eingetretene Erhitzung ein Absieden des Essigsäureanhydrids zu vermeiden,

muß man für Kühlung sorgen. Oder 6 g Nitrozellulose werden mit 100 ccm Essigsäureanhydrid und etwas Eisessig übergossen. Nach vollzogener Lösung werden in das gekühlte Produkt 2 ccm konzentrierte Schwefelsäure eingetragen. Die Salpetersäurereste werden teilweise oder ganz durch Azetylreste ersetzt. In letzterem Falle gelang es nicht, eine höher azetylierte Zellulose als das Triazetat herzustellen.

Die Nitroazetylzellulosen sind in Essigäther und Azeton besonders leicht, in Chloroform und Aetheralkohol weniger leicht löslich. Während die Lösungen in Chloroform und Azeton pulverigen Rückstand beim Eintrocknen zurücklassen, ergeben vorzüglich die Lösungen in Essigäther sehr zähe und durchsichtige Films. Mit Phenylhydrazin ergeben die Nitroazetylzellulosen schwach gelb gefärbte Verbindungen.

Zur Analyse trockneten Berl und Smith die Nitroazetylzellulosen im Glühlampenvakuumexsikkator bei 40° C. über Phosphorsäureanhydrid.

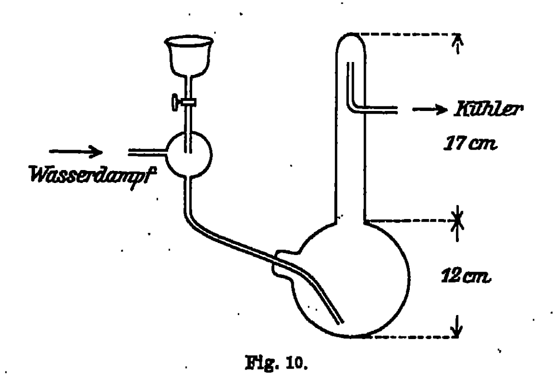


Fig. 10.

Sie wurden in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und der Stickstoff mit dem Nitrometer bestimmt. In einer anderen Probe wird aus der schwefelsauren Lösung durch Destillation mit Wasserdampf Salpetersäure und Essigsäure frei gemacht, in $\frac{n}{5}$ Natronlauge aufgefangen und durch Zurücktitrieren mit $\frac{n}{5}$ Salzsäure der Verbrauch an $\frac{n}{5}$ Natronlauge festgestellt. Durch Subtraktion der aus dem Stickstoffgehalt berechneten Kubikzentimeter $\frac{n}{5}$ Natronlauge für die Neutralisation der Salpetersäure vom Gesamtalkaliverbrauch ergibt sich der Gehalt an gebundener Essigsäure. Bei Verwendung von Kautschukverschlüssen wurden keine guten Resultate erzielt.

Bei der Destillation der mit Wasser verdünnten Lösung von 100 g Zellulose in 200 ccm konzentrierter Schwefelsäure wurde ein schwach sauer reagierendes Destillat erhalten, das Fehlingsche Lösung redu-

zierte. Es bilden sich mit Wasserdämpfen flüchtige Säuren, vornehmlich Ameisensäure, welche die Gesamtmenge der bei der Analyse der Nitroazetylzellulose übergeführten Salpetersäure und Essigsäure etwas zu hoch erscheinen lassen.

Ost machte die gleiche Beobachtung.

Berl und Smith fanden in der Nitroazetylzellulose bei einer Reaktionszeit von

1/2 Stunde . . .	34,84 % Essigsäure,	4,19 %	N
1 „ . . .	33,10 „ „	3,97 „	„
2 Stunden . . .	40,86 „ „	4,54 „	„
4 „ . . .	41,22 „ „	4,86 „	„
12 „ . . .	47,74 „ „	2,64 „	„

Eine Methode zur Bestimmung der Azetylgruppe beschreiben J. J. Sudburough und W. Thomas (Zeitschr. f. anal. Chemie 1909, S. 491). 0,5—1 g der Azetylverbindung werden nach Zusatz einer 10%igen Lösung von reiner Benzolsulfosäure der Dampfdestillation unterworfen, bis das Destillat nicht mehr sauer reagiert. Für Substanzen, bei welchen die Azetylgruppe an Sauerstoff gebunden ist, braucht man hierzu 1—2 Stunden unter Einleiten eines raschen Dampfstromes. Auf ähnliche Weise werden die an Stickstoff gebundenen Azetylgruppen bestimmt, nur dauert die Operation etwas länger. Im Destillate bestimmt man die Essigsäure mit eingestellter Barytlauge unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator.

Wesentlich ist, daß die angewandte Benzolsulfosäure rein ist. Man reinigt sie, indem man das Baryumsalz in heißem Wasser löst und die Lösung im Dampfstrom destilliert, bis das Destillat neutral ist. Nun läßt man das Baryumsalz auskristallisieren und zersetzt es mit der berechneten Menge Schwefelsäure.

Statt der Benzolsulfosäure kann man auch Naphthalin-α- oder β-Sulfosäure benutzen.

E. Berl und Watson Smith jr. (Ber. 1908, S. 1837) verwendeten Essigsäureanhydrid bei der Nitrierung als wasserbindendes Agens, um sowohl über den Nitrier- wie auch den Azetylierungsprozeß Aufschluß zu erlangen und möglichst zu gemischten Salpetersäure-Essigsäure-Estern zu kommen, welche zur Entscheidung in der Frage über den maximalen Ersatz von Hydroxylgruppen in der Zellulose herangezogen werden können.

Ueber die Verwendung von Essigsäureanhydrid zu Nitrierzwecken haben Schwalbe (Ber. 1902, S. 3301), Witt und Utermann (Ber. 1906, S. 3901) und Arton (Ber. 1907, S. 370) gearbeitet. Pictet und Genequand (Ber. 1902, S. 2526) haben aus Salpetersäure-Essigsäure-

anhydrid-Gemisch bezw. aus Salpetersäure-Eisessig-Gemisch eine unter 730 mm Druck bei 127,7° C. einheitlich übergehende Fraktion abgeschieden, die in ihrer analytischen Zusammensetzung einer Diazetyl-orthosalpetersäure $(CH_3CO \cdot O)_2N(OH)_3$ entspricht und welcher die nitrierende, zuweilen auch azetylierende und oxydierende Wirkung der genannten Säuregemische auf organische Körper zugeschrieben wird.

Berl und Smith jr. haben bei der Einwirkung eines Salpetersäure-Essigsäureanhydrid-Gemisches auf Zellulose, auch bei Zusatz von Eisessig immer nur Nitrierung, nicht aber auch Azetylierung feststellen können.

Die nitrierende Wirkung des Gemisches ist um so stärker, je mehr es Essigsäureanhydrid enthält, das demnach wie die Schwefelsäure in der Mischsäure durch Beeinflussung des Hydratationszustandes der Salpetersäure wirkt.

Es gelingt auf diese Weise, zu hochnitrierten Produkten zu kommen, welche sich durch besondere Brisanz auszeichnen. Bei geringeren Gehalten des Säuregemisches an Essigsäureanhydrid bezw. Anhydrid und Eisessig gegenüber Salpetersäure tritt keinerlei veresternde Wirkung auf die Zellulose ein, trotzdem die verwendete Salpetersäure von 86% HNO_3 allein zu Produkten mit 9% Stickstoffgehalt führt. Berl und Smith jr. glauben, daß in diesen salpetersäurereicheren Gemischen eine Umlagerung zu Nitroessigsäure erfolgt, welche auf Zellulose nicht zu wirken vermag.

Diese salpetersäurereichen Gemische zersetzen sich leicht unter Selbsterhitzung und Bildung von großen Mengen gasförmiger Produkte (Stickoxyde, Kohlensäure und Nitromethan).

Beim Azetylierungsvorgang kann Salpetersäure die Rolle der Schwefelsäure bezw. der Sulfoessigsäure nicht übernehmen (Ber. 1905, S. 1241). Nur bei Anwesenheit von Schwefelsäure (oder Chlorzink, Pyridin usw., vgl. S. 46, 47) ist in diesem Falle Azetylierung möglich. Bei Benutzung eines schwefelsäurehaltigen Säuregemisches, einer Mischung von Mischsäure $(HNO_3 + H_2SO_4 + H_2O)$ mit Essigsäureanhydrid werden gemischte Ester von Azetylnitraten der Zellulose gebildet. Die erhaltenen Azetylnitrate der Zellulose weisen um so höheren Stickstoffgehalt auf, je mehr Mischsäure gegenüber Essigsäureanhydrid im Säuregemisch vorhanden ist, während bei größerem Gehalt an Essigsäureanhydrid in der Mischsäure mehr Azetylgruppen in das Molekül einführbar sind. Die dargestellten Produkte nähern sich, auf das Molekül $C_{24}H_{40}O_{20}$ berechnet, der 10fach substituierten Zellulose.

Amé Pictet in Genf (D.R.P. Nr. 200201, Kl. 12o vom 19. Januar 1907, Zeitschr. f. ang. Chemie 1908, S. 2103) hat sich ein Verfahren zur Herstellung von Azetylnitrat oder von Azetylnitrat enthaltenden Gemischen patentieren lassen.

Nr.	Zusammensetzung des Säuregemisches					Nitrierdauer	Baumwolle	Zusammensetzung des erhaltenen Produktes			
	Essigsäureanhydrid	Eisessig	Salpetersäure 1,48	konz. Schwefelsäure	Mischsäure 40,66 H_2SO_4 43,85 HNO_3 15,49 H_2O			N (Nitrometer)	gebund. Essigsäure	Mikroskopische Untersuchung	Löslichkeit
	g	g	g	„	g	Stunden	g	%			
1	50	—	10	5 Tropfen	—	48	1 : 10	12,58	—	Struktur ungeändert. Unter d. Polarisationsmikroskop blau	in konz. H_2SO_4 schwer löslich, ohne Verkohlung
2	40	—	20	5 „	—	48	1 : 10	0,56	—	Brüchige Fasern wie Hydrozellulose	in konz. H_2SO_4 rasch löslich, bald Verkohlung
3	30	—	30	5 „	—	48	1 : 10	0,33	—	wie vor	wie vor
4	40	40	60	—	—	—	—	—	—	verhalten wie reine Baumwolle	
5	40	40	40	—	—	—	—	1,55	—	wie vor	
6	40	40	30	—	—	—	—	12,97	—	in Azeton und konz. H_2SO_4 schwer löslich, unter dem Polarisationsmikroskop stahlblau	
7	45	45	20	—	—	—	—	13,69	—	wie vorher	
8	45	45	15	—	—	—	—	13,70	—	wie vorher	
9	20	—	N_2O_5 15	—	—	—	—	13,84	—	wie 1.	
10	8	—	—	—	32	24	5	11,16	6,78	in $CHCl_3$ schwer löslich, in konz. H_2SO_4 ohne Verkohlung leicht löslich. Fasern wenig zerfallen, unter dem Polarisationsmikroskop stahlblau, nicht stabil.	
11	16	—	—	—	24	24	5	8,91	13,49		
12	20	—	—	—	20	24	5	—	—	wie unveränderte Baumwolle	

Salpetersäureanhydrid wird bei niederer Temperatur mit Essigsäureanhydrid vermischt event. unter Zusatz von wasserentziehenden Mitteln, wie Phosphorpentoxyd oder Schwefeltrioxyd.

Das Azetylnitrat CH_3COONO_2 oder die diesen Körper enthaltenden Gemische wirken als energische Nitrierungsmittel, die weit kräftiger sind als Salpetersäure oder deren Gemische mit Schwefelsäure. Es beruht dies darauf, daß die Nitrierung ohne Wasserabspaltung nach der Gleichung

$$CH_3COONO_2 + RH = R.NO_2 + CH_3COOH$$

erfolgt. Man kann mittels des neuen Produkts in vielen Fällen, in denen dies bisher nicht möglich war, Nitroderivate erhalten. Das Azetylnitrat ist dadurch ausgezeichnet, daß bei seiner Verwendung die Nitrogruppe vorzugsweise in Orthostellung tritt.

Register.

